ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Heidelberg, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

104. BAND, 1./2. HEFT

MIT 14 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1923

Ausgegeben am 8. März 1923

Inhalt.

Inhalt von Band 104.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 8. März 1923.

Bücherschau.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 29. März 1923.

Bücherschau.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben am 9. Mai 1923.

Bücherschau.

Über Schallgeschwindigkeiten in Stickstoffdioxyd.

Von

Hermann Selle.

(Eingegangen am 3. 11. 22.)

Die Schallgeschwindigkeit ist nach der Newtonschen Formel allgemein

$$c = \sqrt{\frac{\text{Elastizität}}{\text{Dichte}}}\,.$$

Laplace zeigte, dass für Gase der adiabatische Elastizitätskoeffizient

$$\varepsilon = \varrho \cdot \left(\frac{\Delta p}{\Delta \varrho}\right)_{\text{ad.}}$$

gilt. p = Druck; ϱ = Dichte des Gases.

Speziell für ideale Gase ist

$$c = \sqrt{\frac{p}{\varrho} \cdot \varkappa}$$

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\text{spez. Wärme bei konst. Druck}}{\text{spez. Wärme bei konst. Volumen}}\,.$$

Bei idealen Gasen ist die Schallgeschwindigkeit für alle Schwingungszahlen konstant, wenn man von Grenzfällen absieht, wo sich die atomistische Struktur der Materie bereits bemerkbar machen könnte.

Anders liegen die Verhältnisse bei teilweise dissoziierten Gasen, worauf bereits F. Keutel[1]) aufmerksam machte. Während der durch die Schallschwingungen hervorgerufenen periodischen Zustandsänderungen des Gases erfolgt auch eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes. Die Einstellung des Gleichgewichtes wird vollkommen

[1]) Diss., Berlin 1910.

sein bei hinreichend langer Schwingungsdauer, sie wird praktisch gar nicht auftreten können bei äusserst kurzen Schwingungsdauern. In letzterem Falle würde das Gas sich ideal verhalten. Der adiabatische Elastizitätskoeffizient und folglich auch die Schallgeschwindigkeit sind demnach Funktionen der Schwingungsdauer und der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieses wurde bereits von F. Keutel betont. Eine theoretische Ableitung hierzu lieferte A. Einstein[1]).

Auf Anregung von Herrn Prof. Nernst wurden experimentelle Untersuchungen von Schallgeschwindigkeiten in N_2O_4 nach der Staubfigurenmethode ausgeführt. Ferner wurde nach einer besonderen Methode die Schallgeschwindigkeit für sehr langsame Schwingungen bestimmt.

Bestimmung von Schallgeschwindigkeiten in N_2O_4 nach der Staubfigurenmethode.

Die Kundtsche Methode der Schallgeschwindigkeitsmessung besteht in der Sichtbarmachung stehender Schallwellen durch ein leicht bewegliches Pulver, welches sich an den Schwingungsknoten zu Staubfiguren aufschichtet. Für die folgenden Versuche wurde wie bei F. Keutel die von Geiger und Behn[2]) modifizierte Kundtsche Methode angewandt. In einer 3—6 cm weiten und etwa 1—1·5 m langen Glasröhre, deren beide Enden rund abgeschmolzen sind, befindet sich das zu untersuchende Gas und leicht bewegliches Kieselsäurepulver. Diese Röhre wird in ihrer horizontalen Gleichgewichtslage fest eingespannt. Durch Anreiben mit einem feuchten Lappen versetzt man die Röhre und die in ihr eingeschlossene Gassäule in Längsschwingungen. Durch Belastung beider Röhrenenden mit angekitteten Metallscheiben lässt sich die Schwingungszahl variieren, bis zwischen den Schwingungen der Röhre und der in ihr eingeschlossenen Gassäule Resonanz eintritt und sich stehende Wellen bilden, welche wie bei Kundt durch Staubfiguren angezeigt werden. Man kann auf diese Weise die Wellenlängen λ bequem messen. Zur Ermittlung der Schallgeschwindigkeit c aus der Beziehung $c = \nu \cdot \lambda$ ist ferner die Kenntnis der Schwingungszahl ν erforderlich. Zu diesem Zwecke stellt man in Verlängerung der Röhre mit dem zu untersuchenden Gas eine zweite offene Röhre auf und zwar möglichst dicht an die erstere heran, jedoch ohne diese zu berühren. Am anderen Ende

[1]) Berl. Ber. **18**, 381 (1920).
[2]) Verh. d. d. Physik. Ges., IX. Jahrg., Nr. 22.

dieser offenen Röhre befindet sich ein verschiebbares Scheibchen zur Reflexion der Schallwellen. Bringt man nun also die bereits abgestimmte geschlossene Röhre durch Anreiben zum Tönen, so entstehen in dieser, wie bereits angegeben, stehende Wellen. Gleichzeitig wird auch die Gassäule der offenen Röhre in Schwingungen versetzt, und durch Verschieben der reflektierenden Scheibe kann man erreichen, dass auch in der offenen Röhre stehende Wellen und Staubfiguren sich bilden. Aus dem Verhältnis der Wellenlängen in Luft und in dem zu untersuchenden Gase, sowie der bekannten Schallgeschwindigkeit in Luft kann man die gesuchte Schallgeschwindigkeit und die Schwingungszahl berechnen.

Die Schallgeschwindigkeit in engen Röhren ist infolge der Reibung an den Wänden und der Wärmeableitung vom Röhrendurchmesser abhängig. Nach Untersuchungen von Schweikert[1]) fällt dieser Einfluss fort, wenn der Röhrendurchmesser grösser als $\frac{\lambda}{4}$ ist.

Um festzustellen, ob in N_2O_4 tatsächlich eine Abhängigkeit der Schallfortpflanzung von der Frequenz vorhanden ist, wurden Röhren mit möglichst verschiedenen Schwingungszahlen ausgewählt. Der innere Durchmesser betrug 2·8—6 cm; die Schwingungszahlen lagen zwischen 1680 und 3700. Sie wurden durch Vorversuche mit Luft annähernd bestimmt.

Viel Sorgfalt wurde darauf verwendet, die Röhren von Feuchtigkeit zu befreien. Nachdem die lösliche Alkalischicht durch längeres Auskochen mit Salpetersäure und destilliertem Wasser entfernt war, wurden die Röhren getrocknet. Durch ein Verbindungsstück wurden die Röhren miteinander verblasen. Ein Weg des Verbindungsstückes führte zu einer Vollmerpumpe, ein zweiter zu den Manometern, ein anderer diente zur Zuführung des N_2O_4 und die übrigen führten zu den Schallröhren. Über diese Schallröhren wurden nun eiserne Röhren geschoben und einige Stunden lang auf 200—300° C. erhitzt. Gleichzeitig wurden die Glasröhren durch die Pumpe stark evakuiert. Nachdem die Röhren wieder auf Zimmertemperatur gebracht waren, wurde die Pumpe abgesperrt und die Röhren mit N_2O_4 gefüllt. Durch die kommunizierende Verbindung wurde in weitgehendem Masse erreicht, dass bei gleicher Temperatur in allen Röhren gleicher Druck und Dissoziationsgrad vorhanden war. Die Ablesung des Druckes geschah durch zwei Hg-Manometer. Hiervon wurde eines bis zur angenäherten

[1]) Ann. d. Physik **48**, 593 (1915).

Einstellung des gewünschten Druckes, das andere zur genauen Einstellung benutzt. Letzteres war bis zum letzten Augenblick durch Absperren vor Angriffen des N_2O_4 geschützt. Hierauf wurden die Verbindungshähne zwischen den einzelnen Röhren gesperrt und diese einzeln an vorher ausgezogenen Stellen abgeschmolzen.

Das N_2O_4 war durch Erhitzen von Bleinitrat hergestellt worden. Durch mehrmaliges Destillieren wurde es gereinigt und mit P_2O_5 scharf getrocknet.

Die Ausführung des Versuches war im wesentlichen die gleiche wie bei F. Keutel[1]. Während des Versuches wurde die Temperatur möglichst konstant gehalten. Infolge günstiger Heizungsverhältnisse liess sich eine Temperaturkonstanz von $\pm 0{\cdot}1°$ erreichen. Die Ermittlung des wahrscheinlichsten Wertes für die Wellenlänge λ erfolgte nach einer von Keutel angegebenen Methode des arithmetischen Mittels.

Zunächst wurde eine Anzahl Messungen in N_2O_4 bei 21° C. und 500 mm Druck ausgeführt. Der Dissoziationsgrad beträgt 19·21 % und war nach der von Wourtzel[2] angegebenen Zustandsgleichung berechnet worden. Die Tabellen 1—3 geben die Versuchsergebnisse wieder. Jede Tabelle enthält die Resultate von 10 Einzelversuchen. Die Wellenlängen sind in cm, die Schallgeschwindigkeiten in m/sec. angegeben.

Tabelle 1.

Wellenlängen in cm		Schallgeschwindigkeiten in m/sec.
N_2O_4	Luft	
5·224	9·518	188·9
5·210	9·419	190·3
5·208	9·406	190·5
5·230	9·419	191·1
5·184	9·425	189·3
5·140	9·484	187·5
5·189	9·469	188·6
5·206	9·492	188·7
5·240	9·490	190·0
5·202	9·516	188·1
		189·30

Schwingungszahl $\nu = 3640$.

[1] Loc. cit.

[2] Compt. rend. de l'Acad. **169**, 1397—1400 (1920).

Tabelle 2.

Wellenlängen in cm		Schallgeschwindigkeiten in m/sec.
N_2O_4	Luft	
7·946	14·578	188·0
8·022	14·545	189·8
7·922	14·506	187·9
7·918	14·533	187·5
7·908	14·522	187·4
7·932	14·517	188·0
7·900	14·579	186·5
7·860	14·416	187·6
7·862	14·489	186·8
7·890	14·624	185·6
		187·51

Schwingungszahl $\nu = 2370$.

Tabelle 3.

Wellenlängen in cm		Schallgeschwindigkeiten in m/sec.
N_2O_4	Luft	
11·022	20·348	186·1
10·928	20·456	183·8
10·931	20·272	185·5
10·940	20·304	185·4
11·109	20·312	188·2
10·984	20·456	186·2
11·072	20·328	187·6
11·080	20·304	187·7
11·053	20·320	187·2
11·038	20·448	185·7
		186·34

Schwingungszahl $\nu = 1692$.

Die Resultate zeigen eine Abhängigkeit der Schallfortpflanzung in dem Sinne, dass mit abnehmender Schwingungszahl die Schallgeschwindigkeitswerte kleiner werden.

Um festzustellen, ob während des Versuches das Gas rein geblieben war, wurden einige Versuchsreihen wiederholt. Die Mittelwerte aus je 10 Einzelversuchen sind:

$$\nu = 3630 \qquad c = 189{\cdot}12 \text{ m/sec.}$$
$$\nu = 3330 \qquad c = 188{\cdot}70 \quad „$$
$$\nu = 1685 \qquad c = 186{\cdot}10 \quad „$$

Die Abweichungen von den ursprünglichen Werten sind gering.

Weiter wurden eine Anzahl Versuchsreihen bei anderen Temperaturen und Drucken ausgeführt. Es zeigte sich überall die gleiche Dispersion. Die Mittelwerte aus je 10 Einzelversuchen befinden sich in der Zusammenstellung.

Zusammenstellung.

Versuchsreihe Nr.	Druck in mm	Temperatur in Grad	Dissoziationsgrad in %	Schwingungszahl	Schallgeschwindigkeit in m/sec.	Mittlerer Fehler in m/sec.
1	500	21·0	19·21	3640	189·30	± 0·15
2	500	21·0	19·21	3335	188·35	0·20
3	500	21·0	19·21	2370	187·51	0·13
4	500	21·0	19·21	1963	186·95	0·15
5	500	21·0	19·21	1692	186·34	0·08
1 a	500	21·0	19·21	3630	189·12	± 0·13
2 a	500	21·0	19·21	3330	188·70	0·12
3 a	500	21·0	19·21	1685	186·10	0·11
6	207·5	18·0	26·15	3685	194·32	± 0·06
7	207·5	18·0	26·15	2105	192·21	0·11
8	211·3	20·0	28·05	3678	195·90	± 0·12
9	211·3	20·0	28·05	2211	194·46	0·12
10	211·3	20·0	28·05	1695	193·25	0·05
11	216·0	22·5	30·07	3702	198·33	± 0·11
12	216·0	22·5	30·07	2210	196·46	0·10
13	216·0	22·5	30·07	1700	195·73	0·09
14	224·2	26·0	33·26	3679	202·40	± 0·07
15	224·2	26·0	33·26	1697	199·26	0·03

Bestimmung der Schallgeschwindigkeit bei sehr langsamen Schwingungen.

Während sehr langsamen Schwingungen kann das Dissoziationsgleichgewicht den Zustandsänderungen praktisch vollständig folgen. Diese Bedingungen lassen sich weitgehend verwirklichen, wenn man zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit eine Methode der adiabatischen Volumenänderung z. B. nach Clément-Desormes benutzt. Lässt man das Gas aus einem Behälter sich adiabatisch entspannen, so kann während der Ausströmungszeit von etwa 1 Sekunde das Dissoziationsgleichgewicht in N_2O_4 sich genügend einstellen. Der Quotient aus der adiabatischen Druckänderung und der Dichteänderung $\frac{\Delta p}{\Delta \varrho}$ gibt uns das Quadrat der Schallgeschwindigkeit.

Derartige Versuche führte ich auf Anregung von Herrn Prof. Nernst aus. Es wurde eine Versuchsanordnung benutzt, ähnlich wie sie Lummer und Pringsheim[1]), Partington[2]) u. a. verwandten zur Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen $\frac{C_p}{C_v} = \varkappa$. Der Gedankengang ist folgender: Eine unter dem Drucke p_1 stehende Gasmasse von der Temperatur T_1 wird adiabatisch dilatiert und die auftretende Temperaturänderung durch ein schnell folgendes Widerstandsthermometer ermittelt. Nach dem Temperaturausgleich zwischen der abgekühlten Gasmasse und dem Thermostaten auf die Anfangstemperatur T_1 wird der Enddruck p_3 abgelesen. Bei den hier angegebenen Bezeichnungen beziehen sich die Indizes 1 auf den Anfangszustand, 2 auf den Zustand während der grössten Temperaturänderung und 3 auf den Endzustand. Eine genaue Ablesung des Druckes p_2 ist unmöglich, da dieser Druck nur sehr kurze Zeit anhält und sich infolgedessen das Manometer nicht genügend einstellt. Unter Zuhilfenahme der Zustandsgleichung von N_2O_4 kann man aus den gemessenen Grössen aber den Quotienten

$$\frac{\Delta p}{\Delta \varrho} = \frac{p_1 - p_2}{\varrho_1 - \varrho_2}$$

und damit die Schallgeschwindigkeit berechnen.

Es wurde die von Wourtzel[3]) für N_2O_4 angegebene empirische Gleichung benutzt.

Die Versuchsanordnung und Ausführung stimmt im wesentlichen mit der von Partington[4]) überein. Es wurde jedoch das zu untersuchende Gas bei der Expansion nicht in die Atmosphäre, sondern in einen zweiten Behälter geleitet. Auf diese Weise ist es möglich, die adiabatischen Elastizitätskoeffizienten der Gase bei geringeren Drucken zu bestimmen. Ferner waren die benutzten Apparaturen aus Glas gefertigt und viel kleiner. Für die hierdurch bedingten Fehler wurde eine Korrektion angebracht, die durch Eichversuche mit Luft und Kohlensäure ermittelt worden war.

Es fanden Versuche bei 500 mm Druck und bei 21° C. statt. Der Dissoziationsgrad betrug 19·21%. Einer adiabatischen Druckänderung

---

1) Wied. Ann. **64**, 553 (1898).
2) Physik. Zeitschr. **14**, 969 (1913).
3) Loc. cit.
4) Loc. cit.

von 40 mm entsprach eine Temperaturänderung von 1·63° C. Hieraus ergibt sich für die Schallgeschwindigkeit

$$c = 185{\cdot}4 \text{ m/sec.}$$

Aus einer zweiten Messreihe folgt

$$c = 185{\cdot}1 \text{ m/sec.}$$

Mit Einschluss der nach der Kundtschen Methode gefundenen Werte beträgt demnach die Schalldispersion in N_2O_4 bei 21° C. und 500 mm Druck im Bereich der Schwingungszahlen 0 bis 3635 nahezu 4 m/sec. oder 2·2% der Schallgeschwindigkeit.

Mittels der von Einstein angegebenen Formel wurden aus den Schallgeschwindigkeitswerten die Proportionalitätsfaktoren k_1 und k_2 für die Umsetzungsgeschwindigkeiten der Reaktion $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$ berechnet. Bei 21° C. und 500 mm Druck (Dissoziationsgrad 19·21%) ergab sich:

$$k_1 = 440; \quad k_2 = 4{\cdot}6 \cdot 10^6.$$

In diesem Falle würden sich also von 1 Mol undissoziiertem N_2O_4 in 10^{-4} sec. 4·4% zu NO_2 umsetzen, oder es assoziieren von 1 Mol reinen NO_2 in 10^{-8} sec. 4·6% zu N_2O_4.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse vorstehender Arbeit sind folgende:

1. Durch Schallgeschwindigkeitsbestimmungen in N_2O_4 nach der Kundtschen Methode wurde eine Schalldispersion in dem Bereich zwischen den Schwingungszahlen 3670 und 1690 festgestellt. Mit abnehmender Schwingungszahl sanken die Werte um etwa 3 m/sec. Diese Schalldispersion zeigte sich bei verschiedenen Temperaturen und Drucken.

2. Nach einer Methode ähnlich wie sie Clément und Desormes, Partington u. a. zur Bestimmung $k = \frac{C_p}{C_v}$ benutzten, wurde auf dem Wege adiabatischer Volumenänderung der Quotient $\sqrt{\frac{\Delta p}{\Delta \varrho}}$ bestimmt. Dieser gibt die Schallgeschwindigkeit für sehr langsame Schwingungen wieder. Mit Einschluss dieser Werte für die Schallgeschwindigkeit beträgt bei 21° C. und 500 mm Druck die Schalldispersion 4 m/sec. oder 2·2% der Schallgeschwindigkeit.

3. Aus der Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeit und Reaktionsverlauf wurden die Proportionalitätsfaktoren k_1 und k_2 für die Umsetzungsgeschwindigkeiten berechnet. Zwischen 18° C. und 26° C.

steigen für k_1 mit der Temperatur von 376—617; für k_2 wurde als Mittelwert $4{\cdot}8 \cdot 10^6$ gefunden, ohne dass sich eine Temperaturabhängigkeit zeigt. Eine Druckabhängigkeit ergibt sich aus den Werten weder für k_1 noch für k_2.

Es setzt sich demnach von 1 Mol undissoziierten N_2O_4 bei 21° C. und 500 mm Druck in 10^{-4} sec. 4·4% zu NO_2 um, oder es assoziieren von 1 Mol reinen NO_2 in 10^{-8} sec. 4·6% zu N_2O_4.

Ich möchte an dieser Stelle erwähnen, dass die zur gleichen Zeit von Herrn Prof. Grüneisen und Göns[1]) nach der Thiesenschen Methode ausgeführten Messungen keine Schalldispersion zeigen. Hingegen besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten von Grüneisen und den meinigen bei Schallgeschwindigkeiten für sehr langsame Schwingungen. Aus den Werten von Grüneisen ergeben sich dann Reaktionsgeschwindigkeiten von viel höherer Grössenordnung. Welche den Versuchsanordnungen anhaftenden Mängel diese Abweichungen bedingen, liess sich nicht feststellen.

Für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit und deren ständige Förderung bin ich insbesondere Herrn Prof. Nernst, Herrn Priv.-Doz. Dr. Eggert und Herrn Dr. Bennewitz zu grossem Dank verpflichtet.

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **42**, 97—114 (1922).

Berlin, Physik.-chem. Inst. der Universität.
Oktober 1922.

Theorie der Kapillarschicht einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf.

Von

G. Bakker.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 11. 22.)

Vorwort.

Seit 1892 habe ich in dieser Zeitschrift Arbeiten publiziert, die über Gegenstände handelten, die zu der Theorie der Flüssigkeiten und Gase und zur Kapillarschicht gehörten. Da meine Untersuchungen über die Kapillarschicht gewissermassen zum Abschluss gekommen sind, gebe ich hier in gedrängter Form einen sehr kurzen Abriss über die wichtigsten Ergebnisse meiner Theorie.

§ 1. Kriterien für das Gleichgewicht einer Flüssigkeit.

Bevor wir die Kriterien für das Gleichgewicht studieren, wollen wir einige wichtige Begriffe etwas eingehend besprechen. Um den Begriff Druck (hydrostatischen) näher zu begründen, denke man sich im Innern der Flüssigkeit ein ebenes Flächenstück AB (Fig. 1). Die Wirkung der Molekel diesseits des Flächenstückes auf die Molekel jenseits ist nun zweierlei Art. Erstens wirken die Stosskräfte, wo die Molekeln einander in dieser Fläche AB begegnen und aufeinander „stossen“, und zweitens wirken die molekularen Attraktionskräfte der Molekeln diesseits auf die jenseits der Fläche[1]). Die Resultante

[1]) Inwiefern die „Stosskräfte“ bei dem „Zusammenstoss“ zweier Molekel elektrostatische Abstossungen zufolge der Annäherung von zwei Elektronen sind und inwiefern die molekularen Anziehungskräfte die Resultanten von elektrostatischen und elektrodynamischen Abstossungs- und Anziehungskräften sind, kann hier dahingestellt bleiben.

der Komponenten der Stosskräfte in einer Richtung senkrecht auf dem betrachteten Flächenstücke nennen wir kinetischen Druck, während wir die Resultante der normalen Komponenten[1]) der Attraktionskräfte Kohäsion nennen. Denken wir uns das Flächenstück AB, rings um einen bestimmten Punkt q, immer kleiner und kleiner, so nennen wir den Grenzwert des Quotienten:

$$\frac{\text{kinetischer Druck}}{\text{Oberfläche } AB}$$

den kinetischen Druck im Punkt q. Wir stellen diese Grösse durch θ dar. Eine ähnliche Betrachtung gilt für die molekularen Attraktionskräfte. Wir sprechen von der Kohäsion im Punkt q und stellen diese Grösse durch S dar. Denken wir uns das Flächenstück AB spezieller

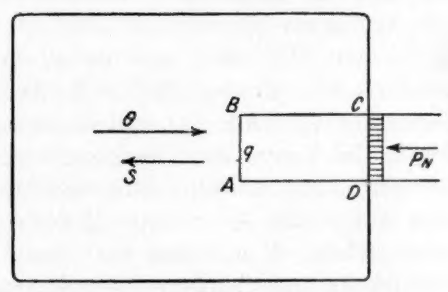


Fig. 1.

als Grundfläche eines Säulchens $ABCD$ normal auf der Gefässwand, und denken wir uns CD als innere Seite eines beweglichen Kolbens, welcher durch einen äusseren Druck p_N im Gleichgewicht gehalten wird, so lehrt eine einfache Betrachtung über das Gleichgewicht des Säulchens $ABCD$ unmitttelbar:

$$S + p_N - \theta = 0 \quad \text{oder} \quad p_N = \theta - S \text{ }^{2)}.$$

[1]) D. h.: die Komponenten der Attraktionskräfte in einer Richtung senkrecht auf dem betrachteten Flächenstücke.

[2]) Ohne Rücksicht auf das Volumen der Molekel selbst zu nehmen, wäre

$$\theta = \frac{RT}{v}.$$

Korrigieren wir diesen Ausdruck durch die Stossfunktion $\frac{v}{v-b}$, so wird

$$\theta = \frac{RT}{v} \cdot \frac{v}{v-b} = \frac{RT}{v-b}.$$

Ersetzen wir weiter S durch den Laplaceschen Ausdruck $\frac{a}{v^2}$, so erhalten wir unmittelbar die bekannte Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

von van der Waals.

Wenn wir die Materie durch das Agens der klassischen Theorie ersetzen, wollen wir den Vertreter des kinetischen Druckes den thermischen Druck nennen. Während also der kinetische oder thermische Druck sich als eine Kontaktkraft äussert, hat die Kohäsion einen Raum als Wirkungsfeld und kann nur als ein Flächendruck **berechnet** werden, oder wie man auch sagen könnte: das Wirkungsfeld des ersteren ist eine **Fläche**, das des zweiten ein **Raum**. Ich bin der Meinung, dass gerade hierauf die Erklärung der wichtigsten Erscheinung der Kapillarität beruht; nämlich das Gleichgewicht der Flüssigkeit in der Kapillarröhre. Konstruieren wir eine horizontale Ebene PQ (Fig. 2) in einem Abstande vom niedrigsten Punkte des Meniskus gleich dem Radius der Wirkungssphäre, so sind die hydrostatischen Drucke **unter** dieser Ebene rings um das Säulchen wieder im Gleichgewicht, und wir haben nur die Kräfte am oberen Ende $B'B''$ zu betrachten. Die Kräfte um $B'B''$ sind, wie überall in der Flüssigkeit, zweierlei Art. Erstens sind es die Anziehungskräfte des Segmentes oberhalb PQ und zweitens der thermische Druck. Im Innern der Flüssigkeit ist die Resultante (die Differenz) dieser beiden Kräfte der hydrostatische Druck, aber in der Nähe des Punktes B' verhält sich die Sache ganz anders. **Rings** um das obere Ende $B'B''$ des Flüssigkeitsfadens sind die thermischen Drucke wieder im Gleichgewicht, die Anziehungskräfte des Segmentes geben aber eine Resultante nach oben und hiermit hängt zusammen, dass der hydrostatische Druck in B' kleiner ist als in B. Die Ursache der Erscheinung ist also nicht allein die Gestaltsänderung der Oberfläche, sondern auch die **Differenz zwischen der Art** des **thermischen Druckes und der Kohäsion**. Wären die beiden Kräfte derselben Art, so würde die Erscheinung ausbleiben. Die Erscheinung der kapillaren Depression oder besser gesagt das Gleichgewicht bei dieser Erscheinung wird ebenso leicht erklärt[1]). Dass der Übergang von Flüssigkeit zum Dampf nicht völlig diskontinuierlich sein kann, sehen wir nun sofort ein; in der Tat: wäre die Dichte der Flüssigkeit bis zur Oberfläche konstant, so wäre es auch der thermische Druck, denn dieser hängt nur ab von der Beschaffenheit der Flüssigkeit im betrachteten Punkt. Die gewöhnlichen wohl bekannten Betrachtungen über die Anziehungskräfte auf einen Massenpunkt in der

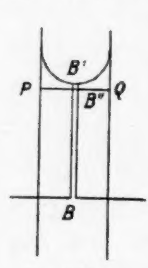


Fig. 2.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 2 (1904). Der Aufstieg und die Depression sind natürlich eine Folge der Wirkung der Gefässwand. Wir haben aber hier nur das Gleichgewicht eines Flüssigkeitsfadens betrachtet.

Flüssigkeit in der Nähe ihrer Oberfläche lehren, dass bei Voraussetzung einer konstanten Dichte die Kraftintensität der Kohäsion zunimmt vom Innern der Flüssigkeit nach der Oberfläche hin. Da nun die Differenz zwischen thermischem Druck und Kohäsion dem äussern Druck gleich sein muss[1]), so sieht man also leicht ein, dass die Flüssigkeitsdichte nicht bis zu ihrer Oberfläche konstant sein kann. Aus obigen Betrachtungen und aus der Tatsache, dass die Dichte der Kapillarschicht kein Maximum haben kann ohne Minimum[2]), schliessen wir, dass die Dichte durch die Übergangschicht hin stetig abnimmt, bis die Dampfdichte erreicht ist. Unten werden wir finden, dass die Kapillarschicht für Temperaturen genügend weit unterhalb der kritischen Temperatur nicht stärker ist als drei Molekelschichten. Die Molekeln in der Kapillarschicht haben aber ebensowenig wie die Molekeln im Innern der Flüssigkeit oder des Dampfes feste Positionen gegeneinander; vielmehr ändern sich ihre Lagen infolge der Wärmebewegung unaufhörlich auf äusserst verwickelte Weise. (Man denke nur an die Ursache der Brownschen Bewegung.) In jedem Punkt der Kapillarschicht kann man deshalb sprechen von einer mittleren zeitlichen Dichte, und es ist diese Dichte, die durch die Dichte des klassischen stetig ausgebreiteten Agens repräsentiert wird. Diese Dichte soll sich nun stetig ändern von der Dichte ϱ_1 der Flüssigkeit bis zu der Dichte ϱ_2 des Dampfes. Aus obigen Betrachtungen geht hervor, dass die Theorien von Gauss und Laplace unvollständig sind, denn diese Forscher nehmen nur Rücksicht auf Attraktionskräfte und übersehen den thermischen Druck[3]). Zufolge dieser Unvollständigkeit betrachtet nun Gauss[4]) die potentielle Energie dieser Anziehungskräfte als massgebend für das Gleichgewicht, während es doch die freie Energie sein muss. Dass z. B. die sogenannte Kapillarkonstante als die Zunahme der freien Energie betrachtet werden muss, wenn die Oberfläche der Flüssigkeit um eine Einheit vergrössert wird, können wir folgenderweise einfach zeigen. In einem Gefäss befinde sich Flüssigkeit in Berührung mit ihrem (gesättigten) Dampf. Vergrössern wir nun auf umkehrbare Weise durch die Bewegung zweier

---

[1]) Unten beweisen wir nämlich, dass in der ebenen Kapillarschicht der hydrostatische Druck in jedem Punkt der Kapillarschicht in der Richtung senkrecht auf ihre Oberfläche denselben Wert hat: den des Dampfdruckes.

[2]) Vgl. Ann. d. Physik **17**, 477 (1905).

[3]) Überdies setzen sie eine konstante Dichte voraus.

[4]) Bekanntlich geht Gauss von dem allgemeinen mechanischen Prinzip der virtuellen Verschiebungen von Joh. Bernouilli aus.

Kolben P und Q (Fig. 3) die Berührungsfläche AB, ohne das Volumen des Gefässes zu ändern, so wirkt die Kapillarspannung bei B als ein Zug auf den Kolben P und man erhält für die Energiegleichung der Gesamtmasse in dem Gefäss:

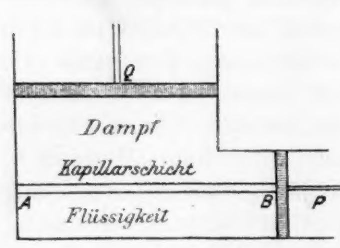


Fig. 3.

$$Td\eta = d\varepsilon - Hds,$$

wo η die Entropie und ε die Energie darstellen und ds die Vergrösserung der Berührungsoberfläche angibt[1]). H stellt die Kapillarkonstante oder Oberflächenspannung dar. Ist die Berührungsoberfläche AB um eine Einheit vergrössert, so wird $ds = 1$, und schreiben wir für die Zunahme der Energie pro Einheit der Oberflächenvergrösserung ε_s usw., so erhält man: $T\eta_s = \varepsilon_s - H$ oder:

$$H = \varepsilon_s - T\eta_s.$$

Da Laplace und Gauss versäumten, als Antagonist der Attraktionskräfte den thermischen Druck einzuführen, kann es nicht Wunder nehmen, dass ihre Theorien unfruchtbar sind, wo es sich darum handelt, eine Theorie der Kapillarschicht zu begründen[2]).

§ 2. Das Gesetz von Pascal und die Kapillarschicht.

Im Innern der Flüssigkeit oder des Dampfes gibt es keine bevorzugte Richtung; d. h.: jeder Geraden, die man im Innern der Flüssigkeit (oder des Dampfes) von einem bestimmten Punkt aus zieht, begegnet auf einer Strecke von bestimmter Grösse, unabhängig von ihrer Richtung, im Mittel immer dieselbe Anzahl Molekeln. Flüssigkeit und Dampf sind also isotrop. Das Gesetz von Pascal[3]) hat deshalb Gültigkeit. In der Übergangsschicht dagegen fanden wir für die Dichte einen Gradienten in der Richtung senkrecht auf ihre Oberfläche. In einer Ebene in der Richtung parallel der Oberfläche hat natürlich die Dichte für jeden Punkt denselben Wert. Wir können also erwarten, dass in der Kapillarschicht das Gesetz von Pascal verletzt ist.

---

[1]) Jede homogene Phase (Flüssigkeit und Dampf) hat eine Quantität Materie zur Bildung des neuen Teiles der Kapillarschicht abgegeben.

[2]) Weshalb diese Theorien dennoch die zwei Grundsätze der Kapillarität gut erklären, habe ich gezeigt in den Ann. d. Physik **17**, 472 (1905).

[3]) Unabhängigkeit des Druckes von der Richtung der Prüffläche.

Wählen wir ein Achsensystem so, dass die x- und y-Achse parallel und die z-Achse senkrecht zur Schicht ist, so gibt die bekannte Betrachtung des Gleichgewichts unmittelbar:

$$\frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zz}}{\partial z} = 0,$$

wenn wir nämlich die Wirkung der Schwere vernachlässigen und p_{xx} usw. die gewöhnliche Bedeutung hat. Nun können sich die Eigenschaften einer ebenen Kapillarschicht nicht in einer Richtung parallel ihrer Oberfläche ändern; deshalb:

$$\frac{\partial p_{xx}}{\partial x} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial p_{yy}}{\partial y} = 0;$$

hieraus folgt also:

$$\frac{\partial p_{zz}}{\partial z} = 0 \quad \text{oder} \quad p_{zz} = \text{konst.},$$

und da an den Grenzen der Kapillarschicht der Druck wieder dem Dampfdruck gleich ist: p_{zz} = Dampfdruck, oder wenn wir diesen Druck

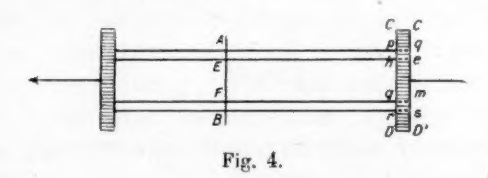


Fig. 4.

durch p_N darstellen: $p_{zz} = p_N$. Dass dagegen der Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht (wir wollen den Druck in dieser Richtung durch p_T darstellen) von p_N verschieden ist, lässt sich nun weiter folgenderweise elementar zeigen. Denken wir uns dazu zwei Streifen[1]) aus einem leichten festen Stoffe verfertigt. Verbinden wir diese Streifen durch eine Flüssigkeitslamelle, und sei Fig. 4 ein Durchschnitt normal auf die Oberfläche der Lamelle und auf die Streifen. In der Fig. 4 ist also AB die Dicke der Lamelle. Die Breite wählen wir gleich Eins. (Diese Breite Eins steht also senkrecht zu der Oberfläche des Papiers.) Die beiden Streifen, verbunden durch die Flüssigkeitslamelle, können

[1]) Die Streifen in der Figur sind schraffiert. Wir sehen auf ihre Kante; durch Schnüre links und rechts sind die Streifen an den Wänden der Gefässe befestigt. Die Spannungen in diesen Schnüren sind durch die horizontalen Pfeile angedeutet. In meiner ersten Publikation habe ich auch die Menisken bei p und r betrachtet [Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 482 (1900)].

als System für sich nicht im Gleichgewicht sein. Wir müssen auf die Streifen gleiche Kräfte nach aussen einwirken lassen; diese Kräfte sind dann, als eine doppelte Kraft, gleich und entgegengesetzt der doppelten Oberflächenspannung[1]). Betrachten wir den Teil $ABDD'C'CA$ als ein System für sich. Die vertikalen Komponenten des äusseren Druckes auf Ap und Br sind entgegengesetzt gleich. und das ist auch der Fall bei den horizontalen Komponenten des äusseren Druckes gegen pC, rD einerseits und $C'q$, $D's$ andererseits. Wir haben also nur die Wirkung der Flüssigkeit links von AB und den Aussendruck gegen den Flächenteil qS in Betracht zu ziehen. Die Wirkung der Flüssigkeit links von AB zerfällt wieder in zwei Teile. Wir konstruieren nämlich zwei Ebenen, den Oberflächen der Lamelle parallel, in Abständen gleich der Dicke der Kapillarschicht. Es seien diese Ebenen Eh und Fg. Die Wirkung gegen EF ist der hydrostatische Druck, welcher dem Aussendruck gleich ist. Die Wirkungen gegen EF und em sind daher im Gleichgewicht. Nennen wir den Druck in der Kapillarschicht parallel der Oberfläche p_T (pro Flächeneinheit)[2]), so ist die Wirkung, als ein Flächenintegral über $AE \cdot 1$ berechnet, gegeben durch:

$$\int_1^2 p_T dh,$$

wo dh das Differential einer Strecke in der Richtung senkrecht zur Kapillarschicht bedeutet (dh ist nämlich numerisch die Oberfläche eines Reckteckes mit den Seiten dh und 1); die Indizes 1 und 2 beziehen sich bzw. auf die Grenzen der Kapillarschicht gegen die Flüssigkeit und gegen den Dampf. Bedeutet $\overline{p}_T$ einen Mittelwert und ζ die Dicke der Kapillarschicht, so wird der letzte Ausdruck:

$$\overline{p}_T \zeta,$$

denn ζ ist numerisch die Oberfläche des Querdurchschnittes der Kapillarschicht (die Breite der Lamelle ist die Einheit). Befindet sich unsere Lamelle in einem Gefäss, das weiter nichts als den reinen Dampf der Flüssigkeit enthält, so ist der Druck gegen $qe \cdot 1$ gegeben durch $p_N \zeta$. Die Differenz der (horizontalen) Wirkungen gegen qe und

---

[1]) Die Lamelle ist nämlich sowohl an der Oben- als Unterseite durch eine Kapillarschicht begrenzt.

[2]) Diese Flächeneinheit ist also senkrecht zu den Grenzflächen der Kapillarschicht.

AE ist deshalb $(p_N - \overline{p}_T)\zeta$. Eine ähnliche Betrachtung für *ms* und FB gibt dasselbe Bild. Also:

$$2(p_N - \overline{p}_T)\zeta = 2H$$

oder

$$H = (p_N - \overline{p}_T)\zeta\,[1]. \quad (2)$$

Da die Oberflächenspannung eine positive Grösse ist, sehen wir also, dass das Gesetz von Pascal in der Kapillarschicht verletzt ist. Der Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht ist kleiner als der Druck in der Richtung senkrecht zur Oberfläche. Das Manko an Druck in der Längsrichtung nehmen wir wahr als eine Spannung, und diese Spannung ist nichts anderes als die Oberflächenspannung oder die sogenannte Kapillarkonstante. Diese Betrachtung ist völlig allgemein und gilt also auch für die Kapillarschicht eines Gemenges, z. B. einer Salzlösung. Schon oben haben wir bemerkt, dass die Oberflächenspannung oder Kapillarkonstante eine freie Energie(änderung) ist. Das sehen wir auch aus Gleichung (2). Bedeutet $\overline{p}_T$ den mittleren Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht und ist ζ ihre Dicke, so ist nämlich die Zunahme der freien Energie bei der Vergrösserung der Oberfläche um eine Einheit gegeben durch den Ausdruck $-\overline{p}_T\zeta$[2]. Bei der Bildung der Kapillarschicht aus den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) ohne Volumenänderung ist aber andererseits eine Quantität freie Energie $-\overline{p}_N\zeta$ verloren gegangen. Es findet also im ganzen eine Zunahme der freien Energie statt, die gegeben ist durch den Ausdruck $(p_N - \overline{p}_T)\zeta$, also wieder:

$$H = (p_N - \overline{p}_T)\zeta.$$

In der Nähe des Schmelzpunktes wird der Dampfdruck p_N sehr niedrig und geht (2) über in $H = -\overline{p}_T\zeta$. In diesem Falle ist deshalb $\overline{p}_T$ negativ, was nur aussagt, dass die mittlere Kohäsion in der Längsrichtung der Kapillarschicht grösser ist als der kinetische (thermische) Druck[3] (wenigstens bei niedrigen Temperaturen). Bei höheren Tem-

[1]) Diese Ableitung der Gleichung (2), welche ich in der Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 482 (**1900**) publizierte, gibt Dr. Karl Jellineck in seiner umfassenden Arbeit: Lehrbuch der Phys. Chemie, 2. Bd., S. 233. Statt einen Durchschnitt der Lamelle zu zeichnen, wie in meiner Arbeit, benutzt er eine Raumfigur. Übrigens gibt er meinen Beweis unverändert wieder.

[2]) Pro Einheit der Oberfläche ist ζ numerisch das Volumen der Kapillarschicht.

[3]) Im Inneren der Flüssigkeit ist im allgemeinen der kinetische Druck grösser als die Kohäsion, abgesehen nämlich von den metastabilen Phasen, die durch Punkte auf dem metastabilen Teil der Isotherme dargestellt werden, die unterhalb der Volumachse

peraturen dagegen wird H klein und p_N gross, also p_T positiv. Ich berechnete, dass für eine reduzierte Temperatur von etwa 0·82, p_T Null ist[1]), so dass man für diese Temperatur hat $p_N \zeta = H$ oder:

$$\text{Dicke der Kapillarschicht} = \frac{\text{Oberflächenspannung}}{\text{Dampfdruck}}.$$

§ 3. Das klassische Agens. Potentialfunktion der Attraktionskräfte.

Wollen wir die zeitlichen Mittelwerte der Zustände in der Kapillarschicht von Punkt zu Punkt studieren, so sind wir gezwungen, das klassische Agens einzuführen, denn die Thermodynamik gibt nur Mittelwerte nach Zeit und Raum. Die Molekularkräfte wirken merkbar nur auf unmessbar kleine Abstände. Das hat Anlass gegeben zur Einführung des sogenannten Radius der Wirkungssphäre. Die Einführung dieser Grösse dient im wesentlichen dazu, die Berechnung der molekularen Attraktionskräfte zu vereinfachen; es kommt darauf an, dass man die Attraktion zwischen Körperteilen auf messbare Abstände vernachlässigt. Von einem streng wissenschaftlichen Standpunkte aus ist die Einführung solch einer Grösse im Widerspruch mit der allgemeinen Schwere. Wenn man nur experimentieren könnte mit Gefässen und Kapillaren, deren Wanddicke ausserordentlich gross wäre, so wäre

---

liegen und also in der Fig. 5 durch den Teil LG der Isotherme dargestellt werden. (In Fig. 5 sind H und K die Schnittpunkte der theoretischen und empirischen Isotherme.

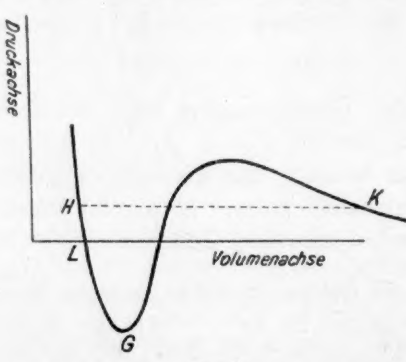


Fig. 5.

Die Ordinaten von H und K geben also die Grösse des Dampfdruckes p_N an.) Häufig sind diese negativen Drucke in der Flüssigkeit falsch interpretiert und als starke Kohäsionen aufgefasst worden. Vgl. z. B.: Journ. de Phys. 1902, S. 716.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 359 (1905). (Wenigstens wenn man für die homogene Phase die Zustandsgleichung von van der Waals benutzt.)

z. B. die kapillare Steighöhe nicht mehr unabhängig von der Wanddicke der Kapillare. Wenn Laplace in seiner Theorie der Kapillarität die Anziehung im Abstande r zwischen zwei Masseeinheiten durch $f(r)$ bezeichnet, so hat er stillschweigend unter $f(r)$ nicht die gesamte Anziehung, sondern nur den Teil, der zu der gewöhnlichen Anziehung[1]) hinzutritt, verstanden. Laplace bemerkt, dass er sich $f(r)$ nach Art einer Exponentialfunktion $e^{-\frac{r}{\lambda}}$ vorstellt, worin λ eine sehr kleine Länge bedeutet. Eine derartige Funktion ist auch die, wobei die Potentialfunktion gegeben ist durch die Formel:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}\ ^{2)}, \qquad (3)$$

wo wieder λ eine ganz kleine Strecke bedeutet.

Unter der Voraussetzung, dass der thermische (kinetische) Druck in einem Punkt der Kapillarschicht denselben Wert hat wie für eine homogene Phase von derselben Dichte wie im betrachteten Punkt, und dass die Isotherme zwischen den Sättigungspunkten die einfach wellenförmige Gestalt nach James Thomson hat, zeigte van der Waals, dass bei Benutzung dieser Funktion die Theorie niemals einen unendlich grossen Wert für den Gradienten der Dichte in der Kapillarschicht gibt. Bakker bewies weiter folgende Eigenschaften dieser Potentialfunktion:

1. Sie ist die einzige Funktion, wofür die Attraktion einer homogenen Kugel auf einen äusseren Massenpunkt eine stetig abnehmende Funktion des Abstandes zwischen Massenpunkt und Kugelzentrum ist[3]).

2. Die Kohäsionen können ähnlich wie für das Medium in der Maxwellschen Theorie der Elektrizität und des Magnetismus durch Oberflächenintegrale angegeben werden.

3. Die Koeffizienten der Ausdrücke für die Kohäsion des homogenen Agens nach Laplace, Gauss und Poisson erhalten in diesen drei Theorien denselben Wert.

Alle diese Eigenschaften machen die Potentialfunktion (3) wie geschaffen, um in einer Theorie der Kapillarschicht[4]) benutzt zu werden.

[1]) Nämlich die der Schwere.

[2]) Diese Funktion ist eine besondere Form einer allgemeineren durch C. Neumann studierten Funktion, freilich zu einem ganz anderen Zweck: „Allgemeine Untersuchungen über das Newtonsche Prinzip der Fernwirkungen usw.“ von Dr. C. Neumann.

[3]) Koninklyke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam (Nov. 1899).

[4]) Selbstverständlich auch allgemeiner in einer Theorie der Kapillarität. In dieser Arbeit wird aber die Kapillarschicht als ein Gegenstand für sich studiert; meine Arbeit ist deshalb keine Theorie der Kapillarität.

In der Theorie der Elektrizität von Maxwell können bekanntlich die Kräfte, die durch alles übrige auf einen bestimmten Teil des betrachteten Körpers ausgeübt werden, dargestellt werden durch ein System von Spannungen. Für die Potentialfunktion (3) fand ich nun eine ähnliche Eigenschaft. Die Grössen der Spannungen werden nämlich gegeben durch:

1. eine Spannung, die wir Kohäsion nennen, in der Richtung der Kraftintensität:

$$S_N = -\frac{1}{8\pi f}\left(R^2 - \frac{V^2}{\lambda^2}\right),$$

2. eine Kohäsion senkrecht zur Richtung der Kraftintensität:

$$S_T = \frac{1}{8\pi f}\left(R^2 + \frac{V^2}{\lambda^2}\right).$$

Diese Kohäsionen müssen positiv in Rechnung gezogen werden in der Richtung der nach aussen zeigenden Normalen auf der, das betrachtete Körperstück einschliessenden Fläche

$$R = -\frac{dV}{dh},$$

wobei dh eine unendlich kleine Verschiebung in der Richtung R bedeutet; R ist deshalb die sogenannte Kraftintensität (Kraft auf die Masseeinheit des Agens) [1]. Für alle Punkte einer den Grenzflächen der Kapillarschicht parallelen Ebene hat die Dichte und das Potential der Attraktionskräfte denselben Wert. Wir nennen diese Ebenen Niveauflächen. Da nun der (hydrostatische) Druck die Differenz zwischen dem thermischen Druck und der Kohäsion ist (vgl. § 1), so erhalten wir für den Druck in der Richtung senkrecht zu den Niveauflächen:

$$p_N = \theta - S_N = \theta - \left\{-\frac{1}{8\pi f}\left(R^2 - \frac{V^2}{\lambda^2}\right)\right\} = \theta + \frac{R^2}{8\pi f} - \frac{V^2}{8\pi f\lambda^2} \qquad (4)$$

und für den Druck in der Längsrichtung der Niveauflächen:

$$p_T = \theta - S_T = \theta - \frac{R^2}{8\pi f} - \frac{V^2}{8\pi f\lambda^2}. \qquad (5)$$

Aus (4) und (5) erhalten wir:

$$p_N - p_T = \frac{R^2}{4\pi f} = \frac{1}{4\pi f}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 \qquad (5a)$$

---

[1]) Setzt man in den Ausdrücken für S_N und S_T $\lambda = \infty$, so erhält man die bekannten Ausdrücke in der Maxwellschen Theorie der Elektrizität.

oder: die Abweichung von dem Gesetz von Pascal ist in einem Punkt der Kapillarschicht dem Quadrat der Kraftintensität R proportional. In § 2 fanden wir, dass die totale Abweichung von dem Gesetz von Pascal nichts anderes ist als die Oberflächenspannung H. Für diese wichtige Grösse erhalten wir deshalb:

$$H = \frac{1}{4\pi f}\int\limits_1^2 \left(\frac{dV}{dh}\right)^2 dh.$$

§ 4. Der mittlere Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht und die theoretische Isotherme.

Die Potentialfunktion (3) gibt als Differentialgleichung für das Potential:

$$\lambda^2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right) = V + 2a\varrho\ ^{1)}. \qquad (6)$$

Für die Kapillarschicht hat aber das Potential V keinen Gradienten in der Längsrichtung der Schicht. Ist also wieder dh das Differential einer Strecke senkrecht zu den Niveauflächen, so geht (6) über in:

$$\lambda^2 \frac{\partial^2 V}{dh^2} = V + 2a\varrho. \qquad (7)$$

Stellt im allgemeinen p den Druck in einer Phase dar und S die Kohäsion, so ist für jede Richtung (vgl. § 1):

$$p = \theta - S. \qquad (8)$$

Für eine homogene Phase ist V eine Konstante und also nach (6): $V = -2a\varrho$, während nach (4) oder (5):

$$p = \theta - \frac{V^2}{8\pi f\lambda^2} = \theta - a\varrho^2.$$

Da der thermische (kinetische) Druck nur von der Dichte im betrachteten Punkt abhängt, nehmen wir mit Rayleigh und van der Waals an, dass θ in einem Punkt der Kapillarschicht denselben Wert hat wie in einer homogenen Phase von derselben Dichte. Wenn wir also für einen Punkt der Kapillarschicht $\theta = p + a\varrho^2$ setzen, so wird p den Punkten der Kapillarschicht nur zugeordnet, beschreibt aber den Zustand in diesem Punkte nicht. Fig. 5a stellt eine Isotherme dar. H und K sind die Schnittpunkte der theoretischen und physischen Isotherme. Der Teil HG gibt die metastabilen flüssigen Phasen und KP die metastabilen dampfförmigen Phasen. Nach James Thomson

---

[1]) Wobei $a = 2\pi f\lambda^2$.

(1871) sollen nun diese Teile durch einen dritten Teil GP zusammenhängen und also der Kontinuitätstheorie eine noch allgemeinere Bedeutung zukommen, als aus den Versuchen von Andrews allein zu schliessen wäre. Bekanntlich erhält die Isotherme nach den Zustandsgleichungen von van der Waals, Clausius und Sarrau zwischen den Punkten H und K (Fig. 5a) die charakteristische Form der Kurve $HGFPK$ von Fig. 5a. In dieser Zeitschrift[1]) fand ich ebenso eine ähnliche Gestalt für diese Kurve mit Hilfe der empirischen Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes. In der Gleichung

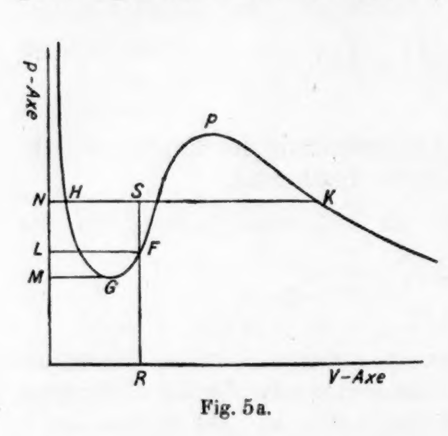


Fig. 5a.

$$\theta = p + a\varrho^2 \tag{9}$$

stellt deshalb p nichts anderes dar als die Ordinate desjenigen Punktes der theoretischen Isotherme $HGFPK$ (Fig. 5a) zu dem eine Dichte gehört, die denselben Wert hat wie die in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht. Eine elementare Betrachtung über das Gleichgewicht gibt weiter für einen Punkt der Kapillarschicht:

$$d\theta = -\varrho dV, \tag{10}$$

wo ϱ die Dichte und V das Potential der Attraktionskräfte darstellen. Durch Differentiation von (9) und Substitution von $d\theta$ aus (10) erhalten wir:

$$dp + 2a\varrho d\varrho = -\varrho dV$$

oder

$$vdp + 2ad\varrho = -dV. \tag{11}$$

Ist dh das Differential einer Strecke senkrecht zu den Niveauflächen der Kapillarschicht, so können wir statt vdp schreiben:

$$v\frac{dp}{dh}dh.$$

Stellen wir $\int vdp$ durch μ dar und nennen wir μ_1 seinen Wert in der Flüssigkeit, so ist:

$$\int_1^h vdp = \int_1^h v\frac{dp}{dh}dh = \mu - \mu_1,$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 651 (1916).

wo der Index sich bezieht auf die Grenze der Kapillarschicht gegen die Flüssigkeit. Die Integration von (11) gibt nun weiter:

$$V + 2a\varrho = \mu_1 - \mu \text{ [1]} \tag{12}$$

oder in Zusammenhang mit (7):

$$\lambda^2 \frac{d^2 V}{d h^2} = \mu_1 - \mu \text{ [2]}. \tag{13}$$

Zu jedem Punkt der Kapillarschicht gehört also ein Wert von μ (wir nennen diese Grösse das thermodynamische Potential) von demjenigen Punkt der theoretischen Isotherme, der dem betrachteten Punkt, kraft gleicher Dichte, zugeordnet ist. Der Punkt F in der Fig. 5a ist so gelegen, dass: Oberfläche $NHGMN =$ Oberfläche $LFGML$ oder $\int_1^F v\,dp = 0$; d. h.: $\mu = \mu_1$. Für den Punkt F hat also das thermo-

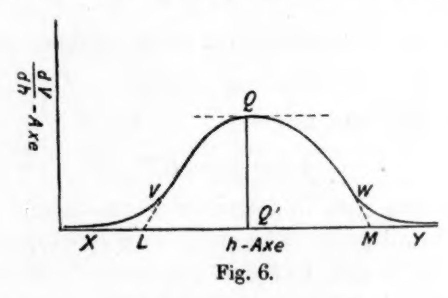


Fig. 6.

dynamische Potential denselben Wert wie für die Punkte H und K. Nach (13) erhält also die Kurve, welche $\frac{dV}{dh}$ als Funktion von h darstellt, eine Form wie in Fig. 6 dargestellt. Berechnet man einerseits die Gesamtoberfläche der Figuren $LVQQ'$ und $MWQQ'$ als parabolische Segmente und andererseits als $\int_1^2 dV = V_2 - V_1 = 2a(\varrho_1 - \varrho_2)$, so gibt die Gleichsetzung:

$$2\sqrt{2\pi f} \cdot \sqrt{p_N - p} \cdot LM = 3a(\varrho_1 - \varrho_2), \tag{14}$$

[1]) Wenn der Index 2 sich bezieht auf den Dampf, so ist nach (6): $V_2 + 2a\varrho_2 = 0$. Die Relation (12) gibt deshalb:

$$\mu_2 = \mu_1 \text{ oder } \int_1^2 v\,dp = 0,$$

das ist der analytische Ausdruck für die bekannte Regel von Maxwell-Clausius.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 172 (1900).

wo $p = RF$ in Fig. 5a. Eine zweite Relation findet man dadurch, dass man auf zweierlei Weise den Abstand zwischen dem Schwerpunkt von Fläche $LVQWM$ und LM berechnet. Man erhält:

$$8\,a\lambda\,(\varrho_1 - \varrho_2)\sqrt{p_N - p} = 5\,H\sqrt{a}\,. \tag{15}$$

Durch Elimination von a, λ und $(\varrho_1 - \varrho_2)$ zwischen (14) und (15) finden wir:

$$LM = \frac{15}{16}\,\frac{H}{p_N - p}\ [1].$$

Da nun die Dicke der Kapillarschicht einige Prozent grösser ist als LM[2], so können wir die Dicke der Kapillarschicht sehr gut angeben durch eine Strecke:

$$\zeta = \frac{H}{p_N - p}\,. \tag{16}$$

Nach (2) ist die Oberflächenspannung gegeben durch:

$$H = (p_N - \overline{p}_T)\,\zeta.$$

Aus (2) und (16) folgt also:

$$\overline{p}_T = p = RF. \tag{17}$$

Wir können den Satz in folgender Form fassen:

Für drei homogene Phasen, von welchen zwei stabil sind und eine labil ist, hat das thermodynamische Potential denselben Wert. Für die stabilen Phasen ist der Druck dem Dampfdruck p_N gleich, während der Druck der labilen Phase, durch RF dargestellt, dem Mittelwert des Druckes in der Längsrichtung der Kapillarschicht gleich ist.

§ 5. Der Druck p_T in der Längsrichtung der Kapillarschicht als Funktion von $v = \frac{1}{\varrho}$[3]. Interpretation des labilen Teils der theoretischen Isotherme[4].

In (5a) § 3 stellt p_N den Druck in einem Punkt der Kapillarschicht in einer Richtung senkrecht zu den Niveauflächen dar; dieser Druck

---

[1] Es ist mir gelungen, diese Relation auch ohne Hilfe der speziellen Potentialfunktion (3) abzuleiten.

[2] Theoretisch ist die h-Achse in Fig. 6 eine Asymptote der Kurve $XVQWY$. Praktisch können wir aber X und Y als Berührungspunkte betrachten.

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 97 (1906).

[4] Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 468 (1907).

hat in allen Punkten der ebenen Kapillarschicht denselben Wert. Differentiation von (5a) gibt deshalb:

$$-dp_T = \frac{1}{2\pi f}\frac{dV}{dh}\frac{d^2V}{dh^2}dh$$

oder in Zusammenhang mit (13) und (10):

$$\frac{dp_T}{dv} = \frac{v}{a}\frac{d\theta}{dv}(\mu_1 - \mu)^{1)}. \tag{18}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung habe ich für die Kurve, die p_T als Funktion von $\frac{1}{\varrho}$ darstellt, eine Form wie die Kurve $HUWVK$ in Fig. 7 erhalten[2]).

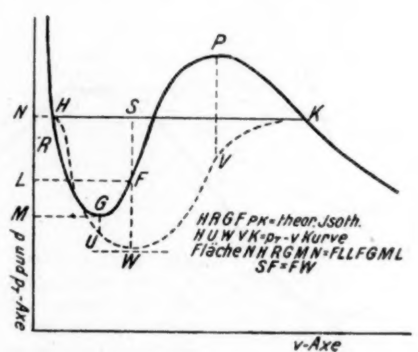


Fig. 7.

Auch auf eine kugelschalenförmige Kapillarschicht habe ich obige Betrachtungen angewendet. Denken wir uns, dass die Kapillarschicht eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, während sie selbst von Flüssigkeit umgeben ist. Die Strecke h (vgl. oben) soll anfangen am Ende des des äusseren Radius der kugelschalenförmigen Kapillarschicht und enden am Ende des inneren Radius. Da p_N jetzt keine Konstante ist, ist es bequemer statt p_T die halbe Summe

$$\frac{p_N + p_T}{2}$$

zu betrachten. Wenn wir

$$\frac{p_N + p_T}{2}$$

---

1) $a = 2\pi f \lambda^2$ = Koeffizient des Laplaceschen Ausdrucks für die Kohäsion.

2) Adoptiert man für θ die spezielle Form $\theta = \frac{RT}{v-b}$, so liegt in diesem Fall einer der zwei Wendepunkte der Kurve gerade unterhalb P (Punkt V).

durch $\mathfrak{P}$ darstellen, so finden wir:

$$\frac{d\mathfrak{P}}{dv} = \frac{d\theta}{dv}\,\frac{\mu_1 - \mu}{2a\varrho}\,. \tag{19}$$

Konstruieren wir nun nach (19) die Kurve, welche $\mathfrak{P}$ in ihrer Abhängigkeit von $v = \dfrac{1}{\varrho}$ darstellt, so hat diese Kurve AEC (Fig. 8) ihr Minimum gerade unter dem Punkt der theoretischen Isotherme, wo $\mu = \mu_1$ oder Fläche $DAGM$ = Fläche $LEGM$. Weiter zeigt es sich, dass das Minimum der Kurve AEC mit dem genannten Punkt der

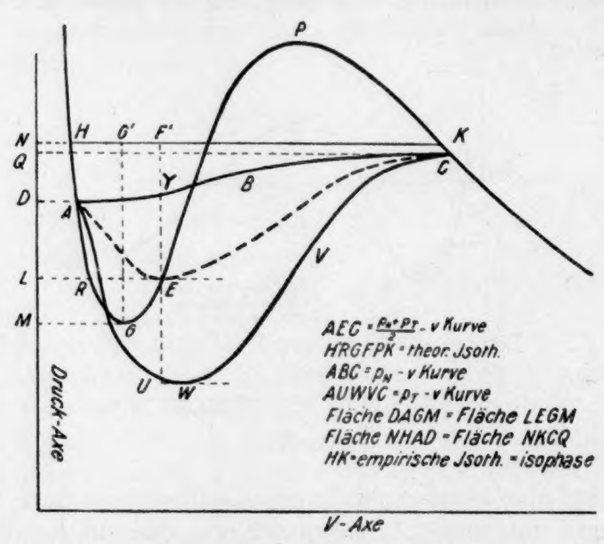


Fig. 8.

theoretischen Isotherme zusammenfällt. Für die ebene Kapillarschicht wird der Punkt E der schon oben betrachtete Punkt F, und HFK (Fig. 9) ist jetzt die Kurve, welche $\mathfrak{P}$ in ihrer Abhängigkeit von $v = \dfrac{1}{\varrho}$ darstellt. Das Punktepaar A und C in Fig. 8 gibt durch seine Koordinaten den Zustand $\left(\text{Druck und } v = \dfrac{1}{\varrho}\right)$ einer Dampfblase und der Flüssigkeit, welche die Dampfblase umhüllt. Obige Betrachtung lässt sich leicht auf ein Flüssigkeitströpfchen anwenden. Der Teil A_1FC_8 (Fig. 10) der theoretischen Isotherme ist also der Ort der Minima der Kurven, die für verschiedene Krümmungen der Kapillarschicht das Mittel von den Drucken senkrecht

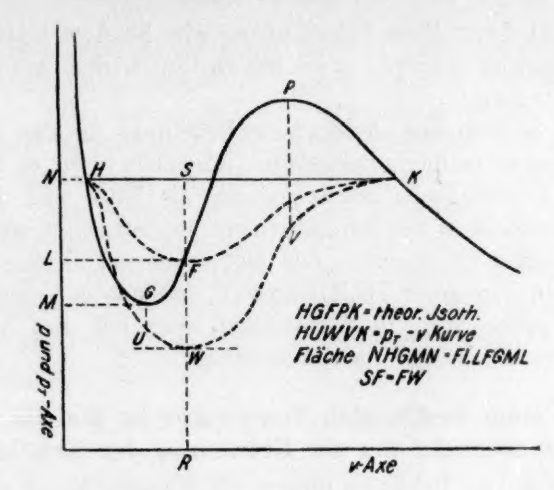

P
N
H
S
K
L
F
M
G
U
W
V
R
p und p_T-Axe
v-Axe
HGFPK = theor. Jsoth.
HUWVK = p_T - v Kurve
Fläche NHGMN = Fl. LFGML
SF = FW

Fig. 9.

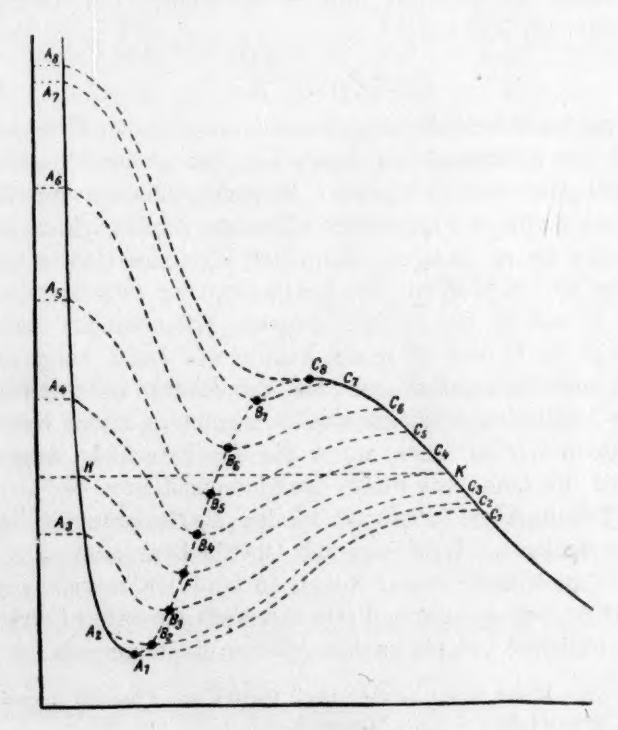

A_8
A_7
A_6
A_5
A_4
H
A_3
A_2
A_1
B_7
B_6
B_5
B_4
F
B_3
B_2
C_8
C_7
C_6
C_5
C_4
K
C_3
C_2
C_1

Fig. 10.

und parallel derselben längs einer die beiden koexistierenden homogenen Phasen verbindenden Linie als Funktion von v darstellen[1]).

Hiermit ist also eine physikalische Bedeutung für den labilen Teil der theoretischen Isotherme gegeben. Allgemein wird es in Enzyklopädien und Handbüchern so dargestellt, als hätte van der Waals schon die Zustände in der Kapillarschicht so betrachtet, als wären sie durch die Punkte der theoretischen Isotherme von James Thomson gegeben. Kein Geringerer als Minkowski hat sich in bezug auf diesen Gegenstand getäuscht[2]): in Wirklichkeit aber hat van der Waals sich mit dieser Frage gar nicht beschäftigt.

§ 6. Bei einer bestimmten Temperatur ist die Oberflächenspannung unabhängig von der Krümmung der Kapillarschicht.

Es seien p_{fl} der Druck im Innern der flüssigen Masse eines Tröpfchen, p_{df} der Druck des Dampfes, welcher das Tröpfchen begrenzt, H die Oberflächenspannung und R der Radius des Tröpfchens, so fand bekanntlich Kelvin:

$$p_{fl} - p_{df} = \frac{2H}{R}. \tag{18}$$

Für ein kugelförmiges Tröpfchen von messbarer Krümmung kann die Dicke der Kapillarschicht gegen den Radius der Flüssigkeitsmasse vernachlässigt werden und ist es z. B. gleichgültig, ob man den innern oder äussern Radius der kugelschalenförmigen Kapillarschicht betrachtet. Ganz anders ist es dagegen, wenn der Wert des Radius nur wenige Millimikron ist. Wollen wir den Zusammenhang zwischen den Grössen p_{fl}, p_{df}, H und R bis zu den grössten Krümmungen studieren, so müssen wir die Grösse R scharf definieren. Dazu konstruieren wir eine mit der Flüssigkeitsmasse des Tröpfchens konzentrische Kugel durch die kugelschalenförmige Kapillarschicht und den Radius dieser Kugel wählen wir so, dass, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde, und die homogene Phase der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu dieser Teilungskugel fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte. Wird nun die Oberflächenspannung H bezogen auf eine Einheitsfläche dieser Kugel, so fand ich mittels elementarer Gleichgewichtsbedingungen und rein thermodynamischer Betrachtungen, dass (18) Gültigkeit hat bis zu den grössten Krümmungen der Kapillar-

[1]) Auf diese Weise fassen Kamerlingh Onnes und Keesom meinen Satz kurz und einfach (Enzyklopädie d. Math. Wissensch. V 1, S. 667 und 668).

[2]) Vgl. Ann. d. Physik **65**, S. 507—519 (1921).

schicht[1]). Wie folgt beweisen wir nun die Unabhängigkeit der Oberflächenspannung H einerseits und die Krümmung der Kapillarschicht andererseits. Wir denken uns hierzu in einem Gefäss eine Flüssigkeitskugel nur in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. Das Volumen des Gefässes sei V, während ψ die ganze freie Energie darstellen soll. Seien weiter ψ_1 und ψ_2 die freie Energie der Flüssigkeit bzw. des Dampfes pro Masseneinheit, p_1 und p_2 die Drucke in der Flüssigkeit bzw. im Dampf, stellt M die Gesamtmasse dar und ist μ_1 der Wert des thermodynamischen Potentials der homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf), so erhält man für die totale freie Energie der Gesamtmasse im Gefäss:

$$\psi = -p_1 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3 - p_2\left(V - \frac{4}{3}\pi R^3\right) + \mu_1 M + 4\pi R^2 H,$$

wo R und H wieder die oben scharf definierten Grössen darstellen. Mittels bekannter thermodynamischer Relationen lässt sich nun das Differential dieser Gleichung transformieren in:

$$\left(\eta_s + \frac{\partial H}{\partial t}\right) dt = \left(p_1 - p_2 - \frac{\partial H}{\partial R} - \frac{2H}{R}\right) dR;$$

η_s stellt die Differenz zwischen der Entropie der Kapillarschicht und der Entropie der homogenen Phasen, „welche die Kapillarschicht gebildet haben", dar (freilich pro Einheit der Kugelfläche R). Da dt und dR unabhängig voneinander sind, hat man deshalb auch abgesondert:

$$\eta_s = -\frac{\partial H}{\partial t}$$

und

$$p_1 - p_2 = \frac{\partial H}{\partial R} + \frac{2H}{R}.$$

Die erste Gleichung ist eine bekannte thermodynamische Relation, während die zweite Gleichung in Zusammenhang mit (18) gibt:

$$\frac{\partial H}{\partial R} = 0.$$

Bei einer bestimmten Temperatur ist also die Oberflächenspannung völlig unabhängig von der Krümmung der Kapillarschicht[2]).

[1]) Der Beweis kommt darauf hinaus, dass man einerseits die Kapillarenergie (freie) betrachtet als die totale Abweichung von dem Gesetz von Pascal und andererseits als die Differenz zwischen der freien Energie der Kapillarschicht und der freien Energie der homogenen Phasen, „welche die Kapillarschicht gebildet haben".

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 137 (1912). Loc. cit. habe ich den Satz ebenso bewiesen für eine zylindrische Kapillarschicht.

§ 7. Kleine Flüssigkeitströpfchen und Dampfblasen.

Die Relation (18) gibt für den Radius der kugelschalenförmigen Kapillarschicht von einem Flüssigkeitströpfchen:

$$R = \frac{2H}{p_1 - p_2} \tag{19a}$$

und ebenso für eine Dampfblase:

$$R = \frac{2H}{p_2 - p_1}. \tag{19b}$$

Ist also bei einer bestimmten Temperatur für einen Körper die Oberflächenspannung H bekannt und ausserdem die Drucke p_1 und p_2 der flüssigen bzw. der dampfförmigen Phase, welche die Kapillarschicht begrenzen, so können wir den Radius R dieser Kapillarschicht berechnen. In Fig. 10 korrespondieren z. B. die Punkte A_3 und C_3 mit Phasen, für die das thermodynamische Potential denselben Wert hat. Diese Phasen können sich also mittels einer kugelschalenförmigen Kapillarschicht im Gleichgewicht befinden. Da $p_1 < p_2$, begrenzt in diesem Falle die Kapillarschicht eine Dampfblase. Die Ordinaten von A_3 bzw. C_3 sind nichts anderes als die Drucke p_1 bzw. p_2 in Formel (19b). Das Punktpaar A_2 und C_2 korrespondiert mit Phasen, welche eine Kapillarschicht grösserer Krümmung oder von kleinerem Radius begrenzen. Je dichter das Punktpaar bei A_1 bzw. C_1 liegt, desto kleiner der Radius der zugehörigen Kapillarschicht (und Dampfblase). In der nächsten Nähe von A_1 und C_1 liegen die Punkte, welche bezug haben auf die kleinste Dampfblase bei der betrachteten Temperatur. Die zugehörigen Drucke p_1 und p_2 können nur wenig von den Ordinaten der Punkte A_1 und C_1 verschieden sein. Unter der kleinsten Dampfblase (bei einer bestimmten Temperatur) verstehen wir die kleinste Gruppe von Dampfmolekeln, die bei der betrachteten Temperatur mittels einer vollständigen Kapillarschicht im Innern der flüssigen Phase im Gleichgewicht sein kann[1]). Um die Berechnung des minimalen Wertes des Radius einer Dampfblase oder eines Flüssigkeitströpfchens durchführen zu können, bedürfen wir also einer Zustandsgleichung des betrachteten Körpers. Wir benutzen hierzu die Gleichung von Kamerlingh Onnes[2]). Für CO_2 sind für vier Temperaturen im Sättigungsgebiet die Koeffizienten der Gleichung berechnet. Wir können deshalb unsere Be-

[1]) Eine Gruppe von Dampfmolekeln die im Begriff steht, das oben definierte Gebilde zu formen, ist keine Dampfblase.

[2]) H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Enzyklopädie d. Math. Wissensch. V 1, 10, S. 728 usw.

rechnung auf Kohlensäure anwenden. An erster Stelle habe ich mich überzeugt, dass der Teil HA_1FC_8K (Fig. 10) oder der Teil $HGFPK$ (Fig. 5a) der Isotherme nach der Formel von Kamerlingh Onnes, wie schon oben bemerkt, wirklich die Fig. 10 oder Fig. 5a ähnliche Form hat[1]. Wir wollen nun den Radius des kleinsten Dampfbläschens von CO_2 bei 20° berechnen. Die zugehörigen homogenen Phasen, die einerseits die Dampfblase füllt (Dampf) und andererseits die Blase umhüllt (Flüssigkeit), sind unmerkbar verschieden von den Phasen, die durch die Punkte A_1 und C_1 in der Fig. 10 gegeben sind. In diesen Punkten muss das thermodynamische Potential denselben Wert haben. Ich fand nun loc. cit., dass zusammen gehören:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}645, \quad p_1 = 43{\cdot}26 \text{ Atm.}$$

und

$$\varrho_2 = 0{\cdot}165, \quad p_2 = 53{\cdot}257 \text{ Atm.}$$

Nach Verschaffelt ist die Oberflächenspannung von CO_2 bei 20°: $H = 1{\cdot}144$[2]. Die Gleichung von Kelvin gibt deshalb für den gesuchten Radius[3]) des Dampfbläschens:

$$R = \frac{2H}{p_2 - p_1} = \frac{2 \cdot 1{\cdot}144}{(53{\cdot}26 - 43{\cdot}26)\, 1{\cdot}0133 \cdot 10^6}$$

$$= \frac{2{\cdot}288}{10{\cdot}133} \cdot 10^{-6} = 2{\cdot}25 \text{ Millimikron.}$$

Auf ähnliche Weise fand ich für den Radius des kleinsten Flüssigkeitströpfchens von CO_2 bei 20°:

$$R = \frac{2 \cdot 1{\cdot}144 \cdot 10^{-6}}{(72{\cdot}38 - 60{\cdot}912) \cdot 1{\cdot}0133} = 2 \text{ Millimikron.}$$

Ebenso fand ich für den Radius des kleinsten Dampfbläschens von CO_2 bei 0°:

$$R = \frac{2H}{p_2 - p_1} = \frac{2 \cdot 4{\cdot}5}{\{20{\cdot}721 - (-27{\cdot}895)\} \cdot 1{\cdot}0133} \cdot 10^{-6} = 1{\cdot}8 \text{ Millimikron.}$$

Diese Werte sind von derselben Grössenordnung wie wir sie unten für die Dicke der Kapillarschicht finden werden; ein Resultat, das wir erwarten konnten[4]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 646 (1916).

[2]) Oben habe ich gezeigt, dass die Oberflächenspannung unabhängig von der Krümmung der Kapillarschicht ist.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 658 (1916).

[4]) Vgl. meine Theorie des Siedens. Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 218 (1907).

§ 8. Weitere thermodynamische Betrachtungen über die gekrümmte und ebene Kapillarschicht.

Stellt μ das thermodynamische Potential einer homogenen Phase dar, so ist:

$$\mu = \varepsilon - T\eta + pv;$$

die freie Energie wird

$$\varepsilon - T\eta = \mu - pv.$$

Pro Einheit der Masse der Kapillarschicht ist also die freie Energie der homogenen Phasen, welche die Kapillarschicht gebildet haben:

$$x(\mu_1 - p_1 v_1) + (1 - x)(\mu_1 - p_2 v_2),$$

wo x und $1 - x$ die zugehörigen Quantitäten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes sind, und μ_1 den gemeinsamen Wert des thermodynamischen Potentials dieser Phasen darstellt. Ist v das spezifische Volumen der Kapillarschicht, so hat man weiter:

$$x v_1 + (1 - x) v_2 = v$$

oder

$$x = \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1}$$

und

$$1 - x = \frac{v - v_1}{v_2 - v_1}.$$

Setzen wir

$$\frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{v_2 - v_1} = p,$$

so können wir deshalb für die freie Energie der homogenen Phasen schreiben:

$$\mu_1 - \frac{p_1 - p_2}{\varrho_1 - \varrho_2} - pv.$$

Ist H die Oberflächenspannung oder numerisch die kapillare freie Energie pro Einheit der Oberfläche[1]) und S die Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit der Masse, so nimmt die freie Energie bei der Bildung der Kapillarschicht pro Einheit der Masse also zu um einen Betrag der gegeben ist durch den Ausdruck: HS. Die freie Energie $\varepsilon - T\eta$ der Kapillarschicht wird deshalb gegeben durch:

$$\varepsilon - T\eta = \mu_1 - \frac{p_1 - p_2}{\varrho_1 - \varrho_2} - pv + HS. \tag{20}$$

---

[1]) Exakter: Die Differenz zwischen der freien Energie der Kapillarschicht und der der homogenen Phasen.

Andererseits haben wir HS auch erkannt als das Volumenintegral der Abweichung von dem Gesetz von **Pascal** oder

$$HS = (\bar{p}_N - \bar{p}_T) v,$$

wo $\bar{p}_N$ den Mittelwert des Druckes in einer Richtung senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht darstellt, während $\bar{p}_T$ der Mittelwert des Druckes in der Längsrichtung ist. Der Kürze halber lassen wir die Doppelstriche weg und schreiben:

$$HS = (p_N - p_T) v.$$

Ebenso wie bei der ebenen Kapillarschicht können wir bis auf eine Konstante den Ausdruck: $-p_T v$ als die Zunahme der freien Energie bei der Bildung der Kapillarschicht betrachten, während $-p_N v$ die verschwundene freie Energie der homogenen Phasen darstellt. Wir erhalten also:

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 - p_N v &= \mu_1 - \frac{p_1 - p_2}{\varrho_1 - \varrho_2} - p v \\ \text{oder:} \quad p_N &= p + \frac{\varrho}{\varrho_1 - \varrho_2}(p_1 - p_2). \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Aus (20), (21) und der Relation:

$$HS = (p_N - p_T) v$$

folgt:

$$\varepsilon - T\eta + p_T v = \mu_1. \tag{22}$$

Wir finden deshalb den folgenden wichtigen Satz: **das thermodynamische Potential der gekrümmten oder ebenen Kapillarschicht hat denselben Wert wie die Potentiale der homogenen Phasen, die die Kapillarschicht begrenzen**[1].

Wenn wir die Temperatur und den Krümmungsradius R als Parameter wählen, finden wir durch Differentiation von (20) nach einigen Transformationen:

$$d\varepsilon - T d\eta + p_T dv = Hv \left\{ \frac{\partial \frac{s}{v}}{\partial t} - \frac{1}{R} \frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial t} \right\} dt + Hv \left\{ \frac{\partial \frac{s}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R} \frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R} \right\} dR. \tag{23}$$

In Fig. 10 sind A_5, B_5 und C_5 drei Punkte, für die das thermodynamische Potential denselben Wert hat. Nennen wir nun die Ko-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 142 (1912). **Gibbs** und **Van der Waals** fanden zufolge einer unrichtigen Definition des thermodynamischen Potentials einer Kapillarschicht **Ungleichheit**.

ordinaten des Punktes $B_5 : p_3$ und v_3, so lässt sich für die zugehörige Kapillarschicht abgesondert zeigen, dass

$$Hv \left\{ \frac{\partial \frac{s}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R} \frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R} \right\} = v_3 \frac{\partial p_3}{\partial R} - v \frac{\partial p_T}{\partial R} .$$

Die Differentialgleichung können wir also wie folgt schreiben:

$$d\varepsilon - Td\eta + p_T dv = Hv \left\{ \frac{\partial \frac{s}{v}}{\partial t} - \frac{1}{R} \frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial t} \right\} dt + \left(v_3 \frac{\partial p_3}{\partial R} - v \frac{\partial p_T}{\partial R} \right) dR. \quad (24)$$

In § 4 haben wir gesehen, dass man den mittleren Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht: d. h. die Grösse p_T ersetzen darf durch p_3. Es liegt auf der Hand zu untersuchen, ob es ebenso gestattet ist, das spezifische Volumen der Kapillarschicht, d. h. die Grösse v durch v_3 zu ersetzen. Da ausser für CO_2 für keinen einzigen Körper eine Zustandsgleichung bekannt ist, habe ich mit Hilfe der Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes für Kohlensäure diese Frage untersucht[1]. Ich fand, dass, wenn man die Grenzfläche der Kapillarschicht auf gleichen Abständen der Teilungskugel anbringt, in der Tat v, innerhalb der Versuchsfehler durch v_3 ersetzt werden kann. Sind meine Betrachtungen allgemein richtig, so haben wir eine einfache Interpretation des labilen Teils der theoretischen Isotherme:

Konstruiert man in dem Diagramm der Isotherme (für eine bestimmte Temperatur) für jede kugelschalenförmige Kapillarschicht, welche ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen oder eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, den Punkt, der durch seine Koordinaten den Druck (in der Längsrichtung) und das spezifische Volumen dieser Kapillarschicht darstellt, so bildet die Gesamtheit dieser Punkte gerade den labilen Teil der Isotherme für diese Temperatur[2].

Da nun gleichzeitig: $p_T = p_3$ und $v = v_3$, vereinfacht sich Gleichung (24) und wird:

$$d\varepsilon - Td\eta + p_T dv = Hv \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{s}{v} - \frac{1}{R} \frac{w}{v} \right\} dt. \quad (25)$$

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 645 (1916).

[2] Loc. cit. S. 651—673 gibt die zugehörigen Berechnungen.

§ 9. Die Dicke der Kapillarschicht.

Die Relation

$$\eta_s = -\frac{\partial H}{\partial t}$$

am Ende von § 6 können wir transformieren in:

$$\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} = -S\frac{\partial H}{\partial t} + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r}{uT} \qquad (26)$$

wo η_1 und η_2 die Entropien der Flüssigkeit bzw. des Dampfes darstellen. Ebenso kann (20) in § 8 ersetzt werden durch

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - T\left(\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}\right) + p\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right) = HS \qquad (27)$$

Elimination von

$$\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}$$

zwischen (26) und (27) gibt:

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = S\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r_i}{u}\,. \qquad (28)$$

In dieser Relation, wo keine einzige Annahme über die Natur oder Struktur der Kapillarschicht gemacht worden ist, stellen ε, S und v die Energie, Oberfläche bzw. Volumen der Kapillarschicht pro Einheit der Masse dar; ε_1 und ε_2 sind die Energien der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, r_i ist die innere Verdampfungswärme und $u = v_2 - v_1$ ist die Differenz der spezifischen Volumina von Dampf bzw. Flüssigkeit. Bedeutet N die Zahl von Loschmidt, d. h. die Zahl der Molekeln in einem Grammolekül und M das Molekulargewicht des Körpers, setzen wir

$$\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_1} = q$$

und ist n die Zahl der Molekelschichten, „welche die Flüssigkeit zur Bildung der Kapillarschicht beigetragen hat“[1]), so kann für die ebene Kapillarschicht, falls die Molekeln sich bei der Verdampfung nicht ändern, (28) transformiert werden in:

$$\sqrt[3]{N} = \frac{n_1}{1+q}\,\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1}\,\frac{Mr_i}{\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)(Mv_1)^{\frac{2}{3}}}\,. \qquad (29)$$

$$\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)(Mv_1)^{\frac{2}{3}}$$

---

[1]) Was ich mit dieser Redensart meine, habe ich oben erklärt.

nennen wir die molekulare Kapillarenergie (nicht freie Energie) und stellen die Grösse der Kürze halber durch $[M\varepsilon_s]$ dar. Wir schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \sqrt[3]{N} &= i\,\frac{Mr_i}{[M\varepsilon_s]} \\ \text{wo} \quad i &= \frac{n_1}{1+q}\,\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1}\,. \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

Bei völliger Diskontinuität wäre $n_1 = 1$ und

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$$

oder $q = 1$. Bei niedrigen Temperaturen, wo ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigt werden kann, würden wir also bei völliger Diskontinuität für den Koeffizienten i den Wert $i = 0{\cdot}5$ erhalten. Für nicht assoziierte Körper habe ich nun folgende Tabelle erhalten[1]).

Körper	N_2	O_2	A	CO	CO_2	N_2O	CCl_4	CCl_4
Temperatur	−107·5	−210·1	−183·1	−170·3	−57	−60	20	77·8
i	0·40	0·39	0·39	0·40	0·40	0·40	0·36	0·40

Körper	CS_2	Äther	Äther	C_6H_6	C_6H_6	Äthyl-acetat	$C_2H_4O_2$	C_2H_5J
Temperatur	0	15·5	34·9	20	80·2	77·3	0	71·2
i	0·38	0·385	0·39	0·380	0·384	0·37	0·37	0·40

Körper	$C_2H_5NO_2$	C_6H_7N	Hg	Hg	Hg	Hg (Mittelw.)
Temperatur	210	183	0	0	0	0
i	0·40	0·39	0·360	0·368	0·403[2])	0.377

Auch für einige assoziierte Körper habe ich a. a. O. die Koeffizienten i berechnet und gefunden:

Körper	$(H_2O)x$	$(H_2O)x$	$(H_2O)x$	$(H_2O)x$	C_2H_6O	CH_4O	C_3H_8O	$C_2H_4O_2$
Temperatur	0	50	100	140	30	66·2	97·3	25
i	0·147	0·160	0·20	0·23	0·14	0·17	0·19	0·125

[1]) Für die Besonderheiten dieser Berechnung vergleiche man: Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 21—43 (1914).

[2]) Die Grösse i ist für Hg berechnet mit Hilfe des Wertes der Oberflächenspannung nach Lohnstein, Rayleigh und Morgan.

Die kleinen Werte von i für assoziierte Körper konnten wir nach unserer Theorie erwarten. Bei assoziierten Körpern wird nämlich ein Teil der inneren Verdampfungswärme verwendet, um die Molekel selbst zu ändern. Selbstverständlich ist das auch der Fall mit $[M\varepsilon_s]$, aber in der Kapillarschicht ist die Dissoziation nur auf halbem Wege.

Für N_2, O_2, A und CO_2 finden wir in der Nähe des Schmelzpunktes also einen Wert in der Nähe von 0·4. Für CCl_4 bei 0° fand ich $i = 0{\cdot}35$. Wir stellen nun weiter den Ausdruck $\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon}{2r_i}$ durch p dar, so dass $q = \frac{1+2p}{1-2p}$. Da nun ε gewissermassen als ein Mittelwert von ε_1 und ε_2 betrachtet werden kann, können wir erwarten, dass p einen kleinen Wert hat. Der Wert 0·25 z. B. muss unbedingt als gross betrachtet werden; $p = 0{\cdot}25$ gibt $q = 3$, während $p = 0$ für q den Wert 1 geben würde. Für n_1 erhalten wir also bei tiefen Temperaturen [nach (30)] einen Wert zwischen $2i$ und $4i$. Liegt nun bei tiefen Temperaturen i zwischen 0·35 und 0·4, so erhalten wir für n_1 Werte zwischen 0·7 und 1·6. Praktisch kommt dieses Resultat darauf hinaus, dass bei unseren Festsetzungen (Lage der Teilungsfläche und Begrenzung der Kapillarschicht durch zwei Ebenen auf gleichen Abständen dieser Teilungsfläche) die Dicke der Kapillarschicht 1·5 bis 3 mittlere molekulare Abstände der Flüssigkeit beträgt. Stellen wir den mittleren Abstand zwischen zwei Flüssigkeitsmolekeln durch l_1 dar, so ist

$$l_1 = \sqrt[3]{M} : \sqrt[3]{N\varrho_1}.$$

Das gibt für O_2 bei 63° Kelvin:

$$l_1 = \sqrt[3]{32} : \sqrt[3]{6{\cdot}1 \cdot 10^{23} \cdot 1{\cdot}263} = 0{\cdot}346\ \mu\mu$$

und für die Dicke ζ der Kapillarschicht von O_2 bei 63° Kelvin erhalten wir deshalb einen Wert zwischen 0·52 und 1·04 Millimikron. Auf ähnliche Weise finden wir für Benzol bei 5·4° (Schmelzpunkt) $l_1 = 0{\cdot}523\ \mu\mu$ und also ζ zwischen 0·7 und 1·4 $\mu\mu$, denn für Benzol war $i = 0{\cdot}35$. Mit Hilfe des klassischen Agens fand ich ein ähnliches Resultat. Durch Elimination von $\sqrt{p_N - p}$ zwischen (14) und (15) in § 4 erhalten wir nämlich für die Strecke LM der Fig. 6:

$$LM = 12a\lambda^2(\varrho_1 - \varrho_2)^2 : 5H;$$

da die Dicke der Kapillarschicht wenige Prozent grösser ist, setzen wir:

$$\zeta = 5a\lambda^2(\varrho_1 - \varrho_2)^2 : 2H.$$

Die bei der Deduktion von (14) und (15) benutzte Potentialfunktion (3) lehrt, dass $\frac{\zeta}{\lambda}$ etwa 5 ist, und hieraus folgt:

$$\zeta = 10H : a(\varrho_1 - \varrho_2)^2.$$

Weiter kann z. B. für eine reduzierte Temperatur $\vartheta = 0{\cdot}5$ $a\varrho_1$ durch $2r_i : 3$ ersetzt werden, so dass man bei $\vartheta = 0{\cdot}5$ für die Dicke ζ der Kapillarschicht schliesslich die Formel:

$$\zeta = \frac{15H}{r_i \varrho_i} \tag{31}$$

erhält[1]). Bekanntlich ist nach Ramsay und Shields für eine ganze Gruppe von Körpern:

$$H(Mv_1)^{2/3} = k(t_\varkappa - t - d),$$

wo k in der Nähe von 2·1 und d in der Nähe von 6 liegt. Weiter ist angenähert:

$$Mr_i = \left(f\frac{T_\varkappa}{T} - 1\right) 8{\cdot}32 \cdot 10^7 T,$$

wo f eine schwache Temperaturfunktion in der Nähe von 7 (jedenfalls für sehr tiefe Temperaturen einerseits und in der Nähe der kritischen Temperatur andererseits) ist. Nach (31) finden wir hieraus mit $k = 2{\cdot}1$, wenn wir beachten, dass $\sqrt[3]{Mv_1} = l_1 \sqrt[3]{N}$:

$$\zeta = \frac{15 \cdot 2{\cdot}1\,(1 - \vartheta)\, l_1 \sqrt[3]{N}}{(f - \vartheta)\, 8{\cdot}32 \cdot 10^7}.$$

Mit $f = 7$ und $N = 6{\cdot}1 \cdot 10^{23}$ erhalten wir deshalb bei der reduzierten Temperatur $\vartheta = 0{\cdot}5$ für ζ:

$$\zeta = \frac{15 \cdot 2{\cdot}1 \cdot 0{\cdot}5 \cdot 8{\cdot}481 \cdot 10^7\, l_1}{6{\cdot}5 \cdot 8{\cdot}32 \cdot 10^7} = 2{\cdot}47\, l_1 \text{ oder etwa } 2{\cdot}5\, l_1.$$

Wir finden also wieder für die Dicke der Kapillarschicht eine Strecke gleich dem Zwei- bis Dreifachen des Abstandes zwischen zwei Flüssigkeitsmolekeln. Die Bildung der Kapillarschicht besteht also, wenigstens bei tiefen Temperaturen darin, dass die Molekeln einer Flüssigkeitsschicht, die etwa 1·5 des mittleren molekularen Abstandes stark ist, sich ein wenig anders lagern. Wenn aber die Kapillarschicht nicht stärker ist als zwei bis drei Molekelreihen, so folgt hieraus, dass die Kraftlinien eines Moleküls sich nicht viel weiter erstrecken als bis an die nächstliegenden Molekeln. Die letztere Methode, die wir bei niedrigen Temperaturen angewendet haben, ist für höhere Temperaturen weniger geeignet. Die Weise

[1]) Der Koeffizient im Zähler von (31) kann natürlich einige Prozent von 15 differieren.

nämlich, worauf die Formeln (14) und (15) abgeleitet sind, setzt voraus, dass der Mittelwert des Gradienten der Dichte in der Kapillarschicht gross sein muss. Wo wir nun aber sehen, dass die Wirkungssphäre der Molekeln sich nicht viel weiter erstreckt als bis an die nächstliegenden Molekeln, können wir erwarten, dass die Kohäsion in einem Punkt der Kapillarschicht fast ausschliesslich abhängt von dem Zustand in dem betrachteten Punkt, und nur unwesentlich von den Zuständen in entfernteren Punkten. Wird also die Kohäsion in einem Punkt eines Agens konstanter Dichte ϱ durch die Laplacesche Formel $a\varrho^2$ gegeben, so können wir die Kohäsion in einer Richtung senkrecht auf der Grenzfläche zweier Schichten verschiedener Dichte ϱ_1 und ϱ_2 eines selben Körpers durch die Formel $a\varrho_1\varrho_2$ ausdrücken, während die Kohäsion in der Richtung der Grenzfläche in erster Annäherung durch

$$\frac{1}{2}a(\varrho_1^2+\varrho_2^2)$$

gegeben wird. Die Differenz dieser Spannungen oder Kohäsionen wird also:

$$\frac{1}{2}a(\varrho_1-\varrho_2)^2.$$

Hierin haben wir eine Methode, folgenderweise die Dicke der Kapillarschicht für jede Temperatur zu schätzen. Wenn nämlich θ in einem Punkte den thermischen (kinetischen) Druck darstellt, und S_N und S_T die Kohäsionen in einer Richtung senkrecht bzw. parallel zu der Oberfläche der Kapillarschicht sind, so ist, da θ unabhängig von der Richtung ist:

$$p_N-p_T=\theta-S_N-(\theta-S_T)=S_T-S_N$$

(vgl. Anfang § 1). Nach (2) im § 2 wird also:

$$H=(S_T-S_N)\zeta.$$

Wäre deshalb der Übergang von der Flüssigkeit zum Dampf völlig diskontinuierlich, so würde man für die Oberflächenspannung den Ausdruck:

$$H=\frac{1}{2}a\zeta(\varrho_1-\varrho_2)^2$$

erhalten. Ist der Übergang aber nicht völlig diskontinuierlich, so gibt eine analoge Betrachtung, jedesmal auf zwei aufeinanderfolgende Molekularschichten angewandt, eine Summe von Gliedern, wie

$$\frac{1}{2}a\zeta(\varrho_1-\varrho_2)^2.$$

Ich fand:

$$H = \frac{1}{2} a \zeta \left\{ \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N}} \right\}^2, \tag{32}$$

wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht darstellt. Wenn die Flüssigkeit und der Dampf bzw. n_1 und n_2 Molekelschichten „zur Bildung der Kapillarschicht beigetragen haben", so wird die Dicke ζ der Kapillarschicht gegeben durch den Ausdruck:

$$n_1 \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}} + n_2 \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_2}}.$$

Zufolge der Lage der Grenzflächen ist aber:

$$n_1 \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}} = n_2 \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_2}}$$

und deshalb:

$$\zeta = \frac{2n}{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}},$$

wo $n = n_1 + n_2$ die Gesamtzahl der Molekelreihen vor der Bildung der Kapillarschicht darstellt. Bei der Bildung der Kapillarschicht schicken sich die n Molekelschichten zu $\mathfrak{N}$ neue Schichten.

Setzen wir $\mathfrak{N} = qn$, so finden wir also:

$$\mathfrak{N} = \frac{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{q(\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2})H} \sqrt[3]{\frac{M}{N}}. \tag{33}$$

Der Koeffizient q lässt sich ziemlich gut schätzen. Man findet[1]:

	C_6H_6	C_6H_6	Äther	Äther	C_6H_6	C_6H_6	Äther	C_6H_6
$\vartheta =$	0·493	0·575	0·584	0·627	0·629	0·664	0·691	0·753
$q =$	1·3	1·21	1·22	1·2	1·19	1·17	1·16	1·13

	Äther	CO_2	Äther	C_6H_6	CO_2	CO_2	Äther	CO_2
$\vartheta =$	0·755	0·815	0·841	0·842	0·864	0·897	0·905	0·929
$q =$	1·13	1·1	1·09	1·08	1·07	1·05	1·06	1·04

	C_6H_6	Äther	CO_2	C_6H_6	CO_2	Äther	CO_2	Äther	CO_2
$\vartheta =$	0·931	0·948	0·963	0·976	0·989	0·990	0·995	0·997	0·999
$q =$	1·04	1·03	1·02	1·01	1·01	1·01	1·004	1·005	1·005

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 576 (1919) und Ann. d. Physik **61**, 294 (1919).

Da nun $\vartheta = 0{\cdot}493$ (die reduzierte Temperatur) für Benzol den Schmelzpunkt (5·4°) angibt, nimmt also q vom Schmelzpunkt bis zu der kritischen Temperatur von 1·3 bis zu 1 ab. Mittels (33) können wir nun $\mathfrak{R}$ bestimmen. Besteht für den betrachteten Körper eine praktische Zustandsgleichung, so können wir noch etwas genauer verfahren. Für CO_2 z. B. gibt Sarrau eine Zustandsgleichung von dem Typus:

$$p = Tf(v) - \frac{a}{(v+\beta)^2}\,.$$

Da aus der letzten Gleichung für die innere Verdampfungswärme r_i folgt:

$$r_i = \left(a - T\frac{da}{dt}\right)\left(\frac{1}{v_1+\beta} - \frac{1}{v_2+\beta}\right),$$

so erhalten wir statt (33):

$$\mathfrak{R} = \frac{1}{q(\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2})}\sqrt[3]{\frac{M}{N}}\cdot\frac{r_i(\varrho_1-\varrho_2)}{\left(1-\frac{T}{a}\frac{da}{dt}\right)(1+\beta\varrho_1)(1+\beta\varrho_2)H}\,. \tag{34}$$

Nach Sarrau ist für Kohlensäure

$$\beta = 0{\cdot}357 \quad\text{und}\quad a = 4317{\cdot}7\cdot 10^6\cdot 1{\cdot}00285^{-T}.$$

Benutzen wir für r_i die Werte nach Regnault-Zeuner (bei 30° nach Mollier), während die Werte für die Oberflächenspannung nach Angaben von Verschaffelt berechnet sind, so finden wir:

$t =$	−25°	−10°	0	10	20	28	30
$\mathfrak{R} =$	3	3·6	4·2	5·1	7	11·4	26
$n =$	2·7	3·4	4	4·9	6·9	11·3	26

Ausser der Kohlensäure gibt es nur zwei Körper, wofür die für meine Berechnungen nötigen Daten gegeben sind. Wir müssen uns auf Benzol und Äther beschränken. Aus Mangel an einer Zustandsgleichung benutzen wir (33) und finden:

Benzol[1]).

$t =$	5·4°	50	80	100	150	200	250	275	280
$\mathfrak{R} =$	2·2	3	3·2	3·4	3·5	4	6·4	10·8	16

[1]) Schmelzpunkt: 5·4°. Kritische Temperatur: 288·5°.

Äther[1]).

$t =$	0°	20	50	80	120	170	190	193
$\mathfrak{N} =$	2·3	3·3	3·3	4·2	5	7·8	16·4	21·5

In (2) § 2 haben wir im Zusammenhang mit (17) § 4 eine dritte Methode, um die Dicke der Kapillarschicht zu bestimmen. Mit Hilfe der Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes berechnete ich für CO_2 bei 0° $p_3 = p_T = 7{\cdot}46$ Atm.[2]). Da nun weiter der Dampfdruck bei 0° $p_N = 34{\cdot}3$ Atm. ist, wird $p_N - p_T = 26{\cdot}84 \cdot 1{\cdot}0133 \cdot 10^6$ dyn/qcm. Die Oberflächenspannung bei 0° ist nach Verschaffelt $H = 4{\cdot}5$ dyn/cm. Wir erhalten also für die Dicke der Kapillarschicht von CO_2 bei 0° $\zeta = 4{\cdot}5 : 27{\cdot}19 \cdot 10^6 = 1{\cdot}6\ \mu\mu$. Auf ähnliche Weise fand ich bei 10° $\zeta = 1{\cdot}6\ \mu\mu$, während bei Benutzung der Zustandsgleichung von Sarrau $\zeta = 1{\cdot}5$ gefunden wurde. Resumierend fand ich für Kohlensäure:

Temperatur Celsius . . . $t =$	0°	10°	20°	25°
Reduzierte Temperatur . . $\vartheta =$	0·897	0·929	0·963	0·979
Dicke der Kapillarschicht . $\zeta =$	1·6	{ 1·5 / 1·6 }	2·5	7·06 Millimikron
Deshalb . . . . $n =$	2·7	2·8	4·5	10·7
Und . . . . $\mathfrak{N} =$	2·8	2·9	4·6	10·7

Stellen wir die Dichte der Energie $\frac{\varepsilon}{v}$ durch E dar, und markieren wir die flüssige, die dampfförmige Phase und die des Punktes F (Fig. 8) wieder durch die Indizes 1, 2 bzw. 3, so lässt sich für die ebene Kapillarschicht (25) § 8 in die Form:

$$T^2 \frac{d\left\{\frac{H}{\zeta T}\right\}}{dt} = \frac{E_1 + E_2}{2} - E_3 \tag{35}$$

transformieren. Mit Hilfe der Zustandsgleichung von Sarrau können wir nun die Grössen E_1, E_2 und E_3 bestimmen[3]). Integration von (35) gibt nun weiter $\frac{H}{\zeta T}$, woraus wir ζ berechnen können. Nehmen wir

[1]) Schmelzpunkt: — 117·5°. Kritische Temperatur: 194·5°.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 588 (1916)

[3]) Die letzten zwei Methoden sind im Prinzip dieselben.

für die Temperaturen, wo verschiedene Werte (durch Integration zwischen verschiedenen Grenzen) von ζ berechnet sind, ihre Mittelwerte, so erhalten wir für die Dicke der Kapillarschicht von Kohlensäure:

	$t=$	-10°	0	10	20	25	30
	$\zeta=$	1·85	1·9	2·3	3·3	7·06	26·1 $\mu\mu$[1]
Deshalb	$\mathfrak{N}=$	3·1	3·3	4·2	6	13	48·4

Wenn wir obige Berechnungen für C_6H_6, Äther und CO_2 zusammenfassen, erhalten wir folgende Tabelle, wobei wieder ϑ die reduzierte Temperatur darstellt:

Körper	C_6H_6	C_6H_6	Äther	Äther	C_6H_6	C_6H_6	Äther	Äther
$\vartheta=$	0·524	0·575	0·584	0·627	0·629	0·664	0·691	0·753
$\mathfrak{N}=$	2·1	3	2·3	3·3	3·2	3·4	3·3	3·5

Körper	Äther	Äther	C_6H_6	CO_2	CO_2	CO_2	C_6H_6	Äther
$\vartheta=$	0·755	0·841	0·842	0·864	0·897	0·929	0·931	0·948
$\mathfrak{N}=$	4·2	5	4	3·1	3·3	4·2	6·4	7·8

Körper	CO_2	C_6H_6	CO_2	C_6H_6	Äther	CO_2	Äther	CO_2
$\vartheta=$	0·963	0·976	0·979	0·985	0·990	0·995	0·997	0·999
$\mathfrak{N}=$	6	10·8	7·06	16	16·5	26·1	21·5	372

Trotz der Verschiedenheit der befolgten Methode bei C_6H_6 und Äther einerseits und bei CO_2 andererseits, zeigt die Tabelle für C_6H_6 und Äther ein ähnliches Ansteigen der Werte von $\mathfrak{N}$ wie für CO_2; allein sie bleiben für CO_2 etwas hinter den von C_6H_6 und Äther zurück.

Aus der Tatsache, dass die Kapillarschicht bei tiefen Temperaturen nur etwa 2—3 und bei $\vartheta = 0·9$ noch nicht stärker ist als 4—5 Molekelschichten, schliessen wir, dass die Wirkungssphäre der Attraktionskräfte zwischen den Molekeln sich nicht viel weiter ausstrecken kann,

[1]) Auch für $\vartheta = 0·999$ habe ich für CO_2 die Rechnung durchgeführt und bei 31·12 oder $\vartheta = 0·999$ für CO_2 den Wert $\zeta = 200·64$ oder $\mathfrak{N} = 372$ erhalten. Da es sich hier um eine Temperatur in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur handelt, sind diese Zahlen weniger zuverlässig als die übrigen.

als bis an die nächstliegenden Molekeln, denn die bekannten Untersuchungen von Smoluchowski lehren, dass für die schnelle Verbreiterung der Kapillarschicht in der Nähe der kritischen Temperatur noch andere Ursachen in Frage kommen, als eine Vergrösserung der Wirkungssphäre.

Da meine Theorie für die Dicke der Kapillarschicht Werte liefert, die mit der Temperatur allmählich grösser werden und für die Übergangsschicht in der Nähe der kritischen Temperatur eine starke Verbreiterung gibt, hat man gemeint[1]), dass die bekannten kritischen Erscheinungen als eine Folge meiner Theorie betrachtet werden könnten. Oberflächlich ist das freilich der Fall, denn meine Theorie gibt bei der kritischen Temperatur für die Dicke der Kapillarschicht einen unendlich grossen Wert[2]). Quantitativ ist aber meine Theorie nicht in Übereinstimmung mit den genannten Erscheinungen zu bringen, denn bei der reduzierten Temperatur $\vartheta = 0{\cdot}999$ fand ich für die Dicke der Kapillarschicht von CO_2 einen Wert von der Grössenordnung der halben Wellenlänge des violetten Lichtes (vgl. oben). Nun ist gewiss solch eine Strecke gross gegen den Abstand zweier benachbarter Molekeln, aber gewiss auch sehr klein gegen die Übergangsschicht, wie sich de Heen und Teichner die Kapillarschicht in der Nähe der kritischen Temperatur denken. Bezüglich dieser Frage sind die Experimente von de Heen von Kamerlingh-Onnes[3]) einer eingehenden Kritik unterzogen und teilweise wiederholt worden. Kamerlingh-Onnes kommt nach Untersuchung des Apparates von de Heen, welcher ihm zur Verfügung gestellt war, zum Resultat, dass die Ursache der von de Heen gefundenen Abweichungen einerseits in Verunreinigung der Gase zu suchen ist, und andererseits darin, dass bei diesen Versuchen wahrscheinlich das Druck- und Temperaturgleichgewicht nicht vollständig erreicht war[4]). Kuenen[5]) schliesst sich den Ansichten Gouys, wonach die anormalen Erscheinungen beim kritischen Punkt Temperaturunterschieden und nicht gleichgewichtsmässiger erst durch lange dauernde Diffusion[6]) sich ausgleichender Verteilung kleiner

---

[1]) W. D. Bancroft, Journ. Phys. Chem. **16**, 616 (1912).

[2]) Das lehrt für sich selbst aber nichts wesentliches, denn bei dieser Temperatur gibt es keine Kapillarschicht mehr.

[3]) Comm. Phys. Lab., Nr. 68, Leiden 1901.

[4]) Vgl. H. Kamerlingh-Onnes und W. H. Keesom, Enzyklopädie der Math. Wissensch., Bd. V, Heft 5, S. 688.

[5]) Leiden. Comm. Phys. Lab. 8 (1893); **11** (1894).

[6]) Nach Gouy [Compt. rend. **116**, 1289 (1893)] mehrere Tage.

Quantitäten Beimischung zugeschrieben werden, an. Die besonders charakteristischen Versuche von Galitzine, von de Heen und von Teichner wurden weiter durch die genannten Untersuchungen von Kamerlingh Onnes genügend widerlegt [de Heen gibt dies[1]) für reine Stoffe zu].

Schlussbemerkung.

Arbeiten, wie in der Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 598 (1900)[2]) und in den Ann. d. Physik **11**, 207 (1903)[3]) u. dgl. können hier nicht besprochen werden. Allein, ich erwähne aus der Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 173 (1913) die folgenden zwei Gesetzmässigkeiten:

1. Wenn wir den Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung, nämlich $-\frac{1}{H}\frac{dH}{dt}$ durch γ darstellen, und weiter den Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit durch k, so finden wir für alle Körper, so weit die experimentellen Daten vorliegen, ausgenommen für Wasser und Allylalkohol, bei dem Schmelzpunkt:

$$\frac{\gamma}{k} = 3{\cdot}6 \text{ bis } 3{\cdot}7$$

(der theoretische Wert nach Cantor ist 2·33).

2. Für Temperaturen nicht zu viel oberhalb des Schmelzpunktes hat man den folgenden Zusammenhang zwischen k, γ und der kritischen Temperatur $T_\varkappa$:

$$\gamma = 2k + \frac{1{\cdot}15}{T_\varkappa}.$$

---

1) Bull. Ac. Roy. de Belg. Cl. d. Sc. 1907, S. 859.

2) Es wurde bewiesen, dass $H = 3A - 2B$, wo H = Oberflächenspannung, A = Arbeit um die Flüssigkeitselemente auseinander zu bringen, B = Virial der Anziehungskräfte zwischen den Flüssigkeitselementen.

3) Gravitation und Kapillarität.

Adhäsionskräfte in Lösungen. IV.

Notiz über den Einfluss der Temperatur auf die Verteilung von Stoffen zwischen zwei Phasen.

Von

Serg. Wosnessensky.

(Eingegangen am 20. 11. 22.)

In den früheren Arbeiten über die Adsorption an Holzkohle und über die Verteilung von Stoffen zwischen zwei flüssigen Phasen sind N. Schilow und L. Lepin[1]) zu dem Schlusse gekommen, dass die beiden Erscheinungen nicht nur äusserlich analog wären, sondern auch meistens quantitativ durch mathematisch identische Isothermengleichungen dargestellt werden können. Nämlich:

$$C_A = \beta p^{\frac{1}{n}},$$

das ist die bekannte Adsorptionsgleichung und

$$\frac{C_1}{C_1^n} = K,$$

das ist die Nernstsche Verteilungsisothermengleichung. Die letztere lässt sich nun durch die experimentellen Ergebnisse von Schilow und Lepin allgemein auffassen, indem der Exponent n nicht unbedingt, wie es Nernst annimmt, durch eine stöchiometrische, d. h. eine ganze und einfache, sondern durch eine beliebige Zahl ausgedrückt wird. Dieselbe hat allerdings nach den genannten Autoren eine bestimmte physikalische Bedeutung.

Auf diese Analogie der beiden Erscheinungen fussend, habe ich

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 25 (1920); **101**, 353 (1922).

versucht, die theoretisch abgeleitete Formel von B. Iljin[1]), welche den Einfluss der Temperatur auf die Adsorptions-Gleichgewichte darstellt, auch auf die Verteilungs-Erscheinungen zwischen zwei flüssigen Phasen anzuwenden.

Die Formel lautet:

$$C_\infty = C_0 e^{-\delta \sqrt{T}}$$

oder logarithmiert:

$$\ln C_\infty = \ln C_0 - \delta \sqrt{T} \ln e,$$

wo C_∞ die Gleichgewichtskonzentration (Adsorptionskapazität), T die absolute Temperatur, C_0 und δ zwei von Stoffen abhängige Konstanten und e die natürliche Konstante bedeuten.

Da die Adsorptionskapazität eines Stoffes bekanntlich mit der Temperatur abnimmt, so ist die Formel von Iljin auf die Gleichgewichtskonzentration in derjenigen flüssigen Phase anzuwenden, in welcher bei steigender Temperatur die Konzentration des verteilenden Stoffes ebenfalls kleiner wird. Für die andere „gekoppelte" Phase wäre selbstverständlich die Gleichung:

$$C_\infty = C_0 e^{\delta \sqrt{T}}$$

gültig.

In den folgenden Tabellen sind Beispiele unserer Berechnungen angegeben. Die Zahlen für die Systeme mit zwei flüssigen Phasen sind aus der experimentellen Arbeit von Wosnessensky und Krestownikoff entnommen, welche den Einfluss der Temperatur auf die Verteilungserscheinungen ausführlich betrachtet und erst später zur Publikation gelangt.

Es bedeuten in den Tabellen:

C_H = die experimentell beobachtete Gleichgewichtskonzentration des verteilenden Stoffes, in Gramm auf 100 ccm der Lösung ausgedrückt;

C_B = dieselbe Konzentration nach der Formel von Iljin vorausberechnet;

T = die absolute Temperatur;

C_Σ = die gesamte Konzentration des verteilenden Stoffes auf 100 ccm der Flüssigkeit umgerechnet.

Die Zahlen, graphisch dargestellt (Logarithmen von C_∞ als Ordinaten, $\sqrt{T}$ als Abszissen), liefern regelmässige gerade Linien.

---

[1]) Nachr. d. Moskauer wissensch.-physik. Instituts, Bd. 1, Hefte V—VI, S. 219.

Tabelle 1.

Bernsteinsäure — Äther — Wasser. Äther-Schicht.

A.

T in Grad	C_H	C_B
288	0·1374	0·1381
293	0·1312	0·1312
298	0·1257	0·1251
303·6	0·1158	0·1181

$C_0 = 44{\cdot}25$; $\delta = 0{\cdot}34$; $C_\Sigma = 0{\cdot}8107$ g.

B.

T in Grad	C_H	C_B
288	0·4300	0·4257
293	0·4100	0·4103
298	0·3963	0·3948
303	0·3638	0·3674

$C_0 = 35{\cdot}1$; $\delta = 0{\cdot}26$; $C_\Sigma = 2{\cdot}5637$ g.

Tabelle 2.

Benzoesäure — Benzol — Wasser. Benzol-Schicht.

A.

T in Grad	C_H	C_B
288	1·104	1·104
303	1·080	1·080
318	1·069	1·069
333	1·049	1·045

$C_0 = 2{\cdot}15$; $\delta = 0{\cdot}039$; $C_\Sigma = 1{\cdot}1713$ g.

B.

T in Grad	C_H	C_B
288	1·585	1·585
303	1·534	1·550
318	1·512	1·512
333	1·475	1·480

$C_0 = 4{\cdot}04$; $\delta = 0{\cdot}055$; $C_\Sigma = 1{\cdot}6617$ g.

C.

T in Grad	C_H	C_B
288	3·200	3·222
303	3·080	3·122
318	3·025	3·025
333	2·989	2·935

$C_0 = 11{\cdot}12$; $\delta = 0{\cdot}073$; $C_\Sigma = 3{\cdot}2468$ g.

Tabelle 3.

Eisenrhodanid — Äther — Wasser. Äther-Schicht.

A [1]).

T in Grad	C_H	C_B
273	0·38	0·37
278	0·34	0·33
283	0·30	0·28
293	0·21	0·21
298	0·17	0·18
303	0·14	0·15

$C_0 = 23{\cdot}13$; $\delta = 0{\cdot}948$; $C_\Sigma = 0{\cdot}59$ g.

B.

T in Grad	C_H	C_B
273	0·70	0·70
278	0·68	0·66
283	0·63	0·63
293	0·59	0·57
298	0·53	0·53
303	0·47	0·51

$C_0 = 29{\cdot}34$; $\delta = 0{\cdot}365$; $C_\Sigma = 1{\cdot}0$ g.

[1]) Nach Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 471 (1901).

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Eisenrhodanid — Äther — Wasser. Äther-Schicht.

C.

T in Grad	C_H	C_B
273	2.93	2.93
278	2.85	2.86
283	2.80	2.80
293	2.68	2.67
298	2.61	2.61
303	2.55	2.56

$C_0 = 36.65$; $\vartheta = 0.153$; $C_\Sigma = 4.05$ g.

D.

T in Grad	C_H	C_B
273	5.81	5.81
278	5.73	5.71
283	5.55	5.62
293	5.48	5.47
298	5.41	5.39
303	5.32	5.33

$C_0 = 28.5$; $\vartheta = 0.0965$; $C_\Sigma = 7.66$ g.

Es seien zum Vergleich auch einige Beispiele der Anwendung der Formel von Iljin auf die Adsorptionserscheinungen in den drei folgenden Tabellen angegeben.

Tabelle 4.

Adsorption der physiologischen Salzlösung durch Bindegewebe des Ochsen, nach Hauberisser und Schönfeld[1]).

T in Grad	log C_H	log C_B
280	1.90	1.96
290	1.81	1.81
300	1.67	1.67
310	1.52	1.52

Tabelle 5.

Wasseradsorption durch Erbsen nach Serebrowsky[2]).

T in Grad	log C_H	log C_B
342	1.92	1.89
331	1.92	1.94
326	1.95	1.95
320	1.98	1.98
315	2.01	2.00
311	2.01	2.03
305	2.03	2.04
291	2.12	2.11

[1]) Arch. f. exper. Pathol. **71**, 102 (1913).

[2]) Nachr. d. Städt. Universität Moskau, Bd. 1, Heft 1 (1915).

Tabelle 6.

Adsorption von Gasen durch Kohle nach J. F. Homfray[1]).

A. Argon.

T in Grad	log C_H	log C_B
373	0·30	0·29
351	0·46	0·45
321	0·67	0·68
273	1·09	1·10
194·7	2·04	1·85

B. Kohlensäure.

T in Grad	log C_H	log C_B
455	0·81	0·77
405	1·12	1·16
373	1·43	1·43
351	1·63	1·63
319	1·92	1·90

Wie für die Adsorptions- so auch für die Verteilungserscheinungen weisen die berechneten und die beobachteten Zahlen eine gute Übereinstimmung auf. Es spricht diese Tatsache deutlich dafür, dass die beiden Erscheinungen dem Wesen nach analog sind.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 128 (1910).

Moskau, Institut für wissensch.-chemische Forschung.

Oktober 1922.

Der Zerfall des Stickstoffpentoxyds.

Eine Bemerkung zu der Abhandlung von Daniels und Johnston.

Von

M. Bodenstein.

(Eingegangen am 24. 11. 22.)

Im vorigen Jahre haben die oben genannten Autoren eine Untersuchung mitgeteilt[1]), welche die Geschwindigkeit des Zerfalls von gasförmigem Stickstoffpentoxyd zum Gegenstand hatte. Der Vorgang bildet das erste Beispiel einer exakt gemessenen wahren monomolekularen Gasreaktion, nachdem alle bis dahin untersuchten an den Gefässwänden sich abspielten und die einzige, bei der man versucht hatte, durch geeignete Massnahmen sich von dieser Störung frei zu machen, der Zerfall des Phosphorwasserstoffs, in der Untersuchung von Trautz und Bhandanakar[2]) infolge der ungeheueren experimentellen Schwierigkeiten nicht zu exakten Ergebnissen geführt hatte.

Die Arbeit von Daniels und Johnston enthält nun einen kleinen Schönheitsfehler, und ich möchte zeigen, wie er zu berücksichtigen ist, und wie seine Berücksichtigung die Umsetzung noch klarer wie bisher als wahre monomolekulare Reaktion erscheinen lässt.

Der Fehler liegt darin, dass zwei Versuchsreihen bei besonders niedrigen Drucken zu grosse Konstanten ergaben, Nr. 6 bei 35° mit einem Anfangsdruck von 56·0 mm N_2O_5 und insbesondere Nr. 25 bei 65° mit einem solchen von 32·6 mm. Die Verfasser stellen diese Abweichung fest, aber gehen ihr nicht nach, sondern schreiben sie den

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 70 (1921).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **106**, 95 (1919).

hier besonders grossen Versuchsfehlern zu. Ihr Grund ist aber der folgende.

Ist die Reaktion eine monomolekulare, so ist sie zu schreiben:

$$N_2O_5 = N_2O_3 + O_2. \quad \text{(I)}$$

Das N_2O_3 ist nicht beständig, sondern zerfällt so gut wie vollständig nach:

$$N_2O_3 = NO + NO_2. \quad \text{(II)}$$

NO wird vom Sauerstoff oxydiert:

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \quad \text{(III)}$$

und das NO_2 von (II) und (III) tritt teilweise zu N_2O_4 zusammen:

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4. \quad \text{(IV)}$$

Daniels und Johnston schreiben daher den gesamten Vorgang:

$$\begin{array}{c} 2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2 \\ \uparrow\downarrow \\ 4NO_2 \end{array}$$

und schliessen unter Voraussetzung dieser Gleichung mit Benutzung der bekannten Gleichgewichtskonstanten von (IV) aus den beobachteten Druckzunahmen auf die Geschwindigkeit des Zerfalls des Pentoxyds.

Mit Recht, so lange die Vorgänge (II) bis (IV) sehr viel schneller verlaufen als (I); das ist immer der Fall für (II) und (IV); auch für (III), so lange die Konzentrationen von Stickoxyd und Sauerstoff einigermassen gross sind und die Temperatur nicht zu hoch ist; das gilt aber nicht mehr, wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind. Aus unseren Messungen über die Geschwindigkeit der Oxydation des Stickoxyds[1]) kann man ableiten, dass die Vereinigung von $2NO$ mit O_2 bei den Konzentrationen, die besonders beim Versuch 25 65° auftraten (bis 12 mm *NO*, bis 6 mm O_2), nur sehr langsam erfolgt (bis einige Prozent je Minute). Man kann daher für die kurzen Beobachtungszeiten dieses Versuches diesen Vorgang in erster Annäherung ganz vernachlässigen. Die gesamte Umsetzung ist dann nicht

$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$$

(die Vereinigung von $2NO_2$ zu N_2O_4 kommt hier nur im bescheidenen Masse in Frage), sondern

$$N_2O_5 = NO + NO_2 + O_2.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 68 (1921).

Es werden daher nicht aus zwei Molen deren fünf gebildet, sondern aus einem drei oder aus zwei sechs. Die unter der ersten Annahme aus der Druckzunahme berechneten Konstanten sind daher mit $^5/_6$ zu multiplizieren. Der Versuch 25 erhält dann folgende Gestalt:

t	$P_{beob.}$	p[1]	$k \cdot 10^{-3}$ nach D. u. J.	$k \cdot 10^{-3}$ $\times ^5/_6$
0	32·6[2]	—	—	—
2	59·5	18·6	—	—
3	65·3	22·6	337	281
4	69·0	25·1	288	240
5	71·8	27·2	329	274
6	74·2	29·1	434	362
7	76·0	30·1	337	281
∞	79·1	32·6	—	—
			Mittel 345	288

Der Mittelwert der neuen $k \cdot 10^{-3}$, 288, stimmt mit dem der beiden anderen Reihen

$$(\text{Nr. } 23\text{: } P_0 = 319{\cdot}5, \quad k \cdot 10^{-3} = 290{\cdot}0$$

und

$$\text{Nr. } 24\text{: } P_0 = 696{\cdot}0, \quad k \cdot 10^{-3} = 293)$$

praktisch vollkommen überein.

Bei dem anderen aus der Reihe der Nachbarn herausfallenden Wert ist die Abweichung viel geringer. Es ergaben die Versuche bei 35°:

$$\text{Nr. } 5\text{: } P_0 = 306{\cdot}5 : k \cdot 10^{-3} = 7{\cdot}89;$$

$$\text{Nr. } 6\text{: } P_0 = 56{\cdot}0 : k \cdot 10^{-3} = 8{\cdot}83;$$

$$\text{Nr. } 11\text{: } P_0 = 308{\cdot}2 : k \cdot 10^{-3} = 7{\cdot}54.$$

Hier ist auch bei Nr. 6 P_0 sehr viel grösser als oben. Die Temperatur ist niedriger, daher die Geschwindigkeit der Oxydation des Stickoxyds grösser, insbesondere im Verhältnis zu der Hauptreaktion,

[1] p ist der Druck des zur Zeit t zerfallenen Pentoxyds, unter der Annahme der Reaktion $2\,N_2O_5 = 4\,NO_2\,(\rightleftarrows 2\,N_2O_4) + O_2$ berechnet. Da die Korrektur wegen der Assoziation zu N_2O_4 hier klein ist, können die Werte praktisch auch gelten unter der Annahme, dass für diese Assoziation nur die Hälfte des von den Amerikanern angenommenen NO_2 zur Verfügung steht, während die andere Hälfte NO ist.

[2] Von den Verfassern berechnet aus dem Endwert von $P_{beob.} = 79{\cdot}1$.

und es mag daher genügen darauf hinzuweisen, dass qualitativ hier die Abweichung durch die obigen Überlegungen verständlich wird.

So liefert diese Analyse des Reaktionsverlaufes den Schlüssel für die Abweichung der Versuche mit kleinen Drucken, und die Tatsache, dass sie diese Abweichungen verschwinden lässt, beweist umgekehrt, dass sie richtig ist, und dass daher für die chemische Kinetik die Reaktion wirklich als monomolekulare zu schreiben ist:

$$N_2O_5 = N_2O_3 + O_2.$$

Hannover, Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.

Elektrostatische Theorie anomaler Flüssigkeiten.

Von

Jakob J. Bikerman.

(Eingegangen am 29. 11. 22.)

1. Die am meisten zur Erforschung der Anomalität von Flüssigkeiten benutzten Mittel beruhen auf dem Gesetze der korrespondierenden Zustände. Sie lassen sich dabei in zwei Gruppen einteilen; die erste (die Kennzeichen von Young, Guye usw.) liefert die Abweichung beim kritischen Punkte, die zweite vergleicht die zu prüfenden Stoffe bei gleichen reduzierten Parametern; dabei wird vorausgesetzt, dass wenigstens die kritischen Werte normal sind; die Versuche, diese Voraussetzung zu beseitigen, scheiterten [1].

Die vorliegenden Untersuchungen erstrecken sich zunächst nur über Eigenschaften der zweiten Klasse; es gilt die obige Hypothese. Hiermit soll nicht gesagt werden, dass anomale Flüssigkeiten im kritischen Zustande normal sind; es wird nur angenommen, dass die betreffenden Grössen, von den übrigen Eigentümlichkeiten unabhängig, bei der kritischen Temperatur normal sind, und darum rühren die Abweichungen der reduzierten Werte bei gleichen reduzierten Temperaturen nur von den Zählern her, nicht von den Nennern, den kritischen Grössen.

2. Die wichtigsten Methoden der zweiten Gruppe sind die der Oberflächenspannung und die des Dampfdruckes. In der Gleichung $\gamma \cdot V^{2/3} = k \cdot (T_c - T)$, wobei γ die Oberflächenspannung bei der Temperatur T (abs.), V das molare Volumen der Flüssigkeit bei T, T_c ihre kritische Temperatur (abs.), k eine universelle Konstante bedeuten, ist bei anomalen Flüssigkeiten die linke Hälfte kleiner als die rechte.

---

[1] Siehe z. B. A. Batschinski, Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 629 (1902) und D. Tyrer, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 50 (1912).

Da nach der Grundhypothese der Wert der kritischen Temperatur fehlerfrei ist, so muss man die Ursache im linksstehenden Gliede suchen. Man findet den Fehler in der das molare Volumen ausdrückenden Zahl; da nämlich infolge einer Assoziation das molekulare Gewicht der Flüssigkeit grösser als das Formelgewicht ist, so ist auch das $6{\cdot}1 \cdot 10^{23}$ Molekeln enthaltende Volumen grösser als das nach der Formel berechnete; die Oberflächenspannung wird dabei für normal gehalten. Man darf aber viel ungezwungener schliessen, dass γ ausnahmsweise klein ist. In der Gleichung

$$\lg \frac{p_c}{p} = f\left(\frac{T_c}{T} - 1\right),$$

wo p_c der kritische Druck, p der Dampfdruck bei der Temperatur T, f konstant ist, ist bei anomalen Flüssigkeiten die linke Hälfte zu gross; man muss die Temperaturfunktion $\frac{T_c}{T} - 1$ mit einer grösseren Zahl multiplizieren, um den beobachteten Wert des linksstehenden Logarithmus zu erreichen. Da nach der Voraussetzung T_c und p_c in bezug auf die Dampfspannung normal sind, so erweist sich, dass $\lg p$ und folglich der Dampfdruck selbst zu niedrig ist.

Die gleichzeitige Verminderung der Oberflächenspannung und des Dampfdruckes ist aber eine der unmittelbaren Folgen der Elektrisierung der Oberfläche: Die elektrische Abstossung dehnt gegen die Spannung die Oberfläche aus, der elektrische nach aussen gerichtete Druck vermindert den Dampfdruck, wie jede Abnahme des äusseren auf die Flüssigkeit wirkenden Druckes. Da aber auf den gewöhnlichen Flüssigkeitsoberflächen keine freie Elektrizität vorhanden ist, so müssen wir die Anwesenheit einer ähnlichen parallelen und entgegengesetzt geladenen Fläche in der Nähe zur ersten vermuten; kurz, nehmen wir an, dass die Oberflächen anomaler Flüssigkeiten mit einer elektrischen Doppelschicht belegt sind.

Diesbezügliche Gleichungen werden wie folgt ermittelt[1]). Sei S die Fläche, σ die elektrische Ladungsdichte,

$$\varphi = 4\pi\sigma\delta \tag{1}$$

das Potential der Doppelschicht, γ die Oberflächenspannung in Abwesenheit der Elektrisierung. Die Arbeit bei einer umkehrbaren Änderung des Systems beträgt

$$dA = \gamma \cdot dS + \varphi \cdot d(S \cdot \sigma) = \gamma \cdot dS + \sigma \cdot \varphi \cdot dS + \varphi \cdot S \cdot d\sigma;$$

1) O. D. Chwolson, Lehrbuch (deutsche Übers.) IV, 1, 1908, S. 206; G. Lippmann, Compt. rend. **95**, 686 (1882).

da dA ein vollständiges Differential sein soll, muss auch

$$\frac{\partial}{\partial \sigma}(\gamma + \sigma\varphi) = \frac{\partial}{\partial S}(\varphi S)$$

sein; die Differentiation nach σ muss bei $S = \text{const.}$, die Differentiation nach S bei $\sigma = \text{const.}$ ausgeführt werden. Also

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \sigma} + \sigma \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} + \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial S} \cdot S + \varphi;$$

mit Hilfe der (1):

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial S}\right)_\sigma = 4\pi\sigma \frac{\partial \delta}{\partial S};$$

da aber eine blosse Zunahme der Oberfläche die Dicke der Doppelschicht nicht ändern zu können scheint, so ist

$$\frac{\partial \delta}{\partial S} = \frac{\partial \varphi}{\partial S} = 0.$$

Darum:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \sigma} = -\sigma \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} = -\sigma \cdot 4\pi\delta; \quad \int\limits_0^\sigma d\gamma = -4\pi\delta \cdot \int\limits_0^\sigma \sigma \cdot d\sigma$$

(vorausgesetzt, dass δ auch von σ unabhängig ist); wenn die Spannung bei der Ladungsdichte σ durch γ' bezeichnet wird, so gilt

$$\gamma - \gamma' = 2\pi\delta\sigma^2. \tag{2}$$

Der in der Flüssigkeit nach aussen gerichtete Druck q ist gleich $2\pi\sigma^2$ [1]). Sein Einfluss auf die Dampfspannung wird durch die Theorie von Schiller[2]) gegeben. Ein flüssiges Mol sei mit zwei Kolben bedeckt. Der untere ist für den Dampf durchlässig, der obere dicht. Ist der Dampfdruck der Flüssigkeit in Abwesenheit des äusseren Druckes gleich p_0, so wirkt auf den dichten Kolben der Druck p_0, auf den unteren 0. 1. Erhöhen wir umkehrbar den Druck des ersten bis p_1, dann den des zweiten von 0 bis q; der obere beginnt aufzusteigen, wenn der stetig zunehmende Dampfdruck der Flüssigkeit den Wert p_1 erreicht hat. Die bis jetzt von den Kolben geleistete Arbeit ist

$$\int\limits_0^{V_0 - V_1} (p + q)\, d(V_0 - V),$$

wenn V_1 und V_0 die molaren Volumina der komprimierten und der freien Flüssigkeit bedeuten. 2. Verdampfen wir das ganze Volumen V_1,

---

1) M. Planck, Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, Leipzig 1922, S. 93.

2) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., phys. T., 30, 79, 158 (1898).

ohne die Drucke p_1 und q zu ändern. Der untere Kolben leistet die Arbeit qV_1, der obere $-p_1(v_1 - V_1)$, wo v_1 das Molvolumen des Dampfes bei dem Drucke p_1 bedeutet. 3. Lassen wir den nach dem Verschwinden der flüssigen Phase übersättigten Dampf sich ausdehnen, indem wir den Druck p_1 des Kolbens unendlich langsam bis p_0 herabsetzen. Die vom Kolben geleistete Arbeit ist

$$-\int_{v_1}^{v_0} p \cdot dv;$$

v_0 das Molvolumen des gesättigten Dampfes der nicht gepressten Flüssigkeit. 4. Verflüssigen wir das ganze Mol unter dem Drucke p_0; die Arbeit ist $p_0(v_0 - V_0)$. Da alle vier Operationen isotherm und reversibel durchgeführt wurden, so ist die gesamte Summe gleich 0. Diese Bedingung gibt die streng richtige Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} \int_0^{V_0 - V_1} (p+q) \cdot d(V_0 - V) + qV_1 - p_1 v_1 + p_1 V_1 - \int_{v_1}^{v_0} p \cdot dv \\ + p_0 v_0 - p_0 V_0 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Für Auswertung des ersten und zweiten Integrals brauchen wir Zustandsgleichungen für Flüssigkeiten und Gase. Bei niedrigen Temperaturen darf man den Kompressibilitätskoeffizient der Flüssigkeit β als vom Drucke unabhängig betrachten. Da wird:

$$\frac{V_0 - V}{V_0 \cdot \beta} = q + p - p_0$$

und

$$\begin{aligned} \int_0^{V_0 - V_1} (p+q) \cdot d(V_0 - V) &= \int_0^{V_0 - V_1} (p + q - p_0) \cdot d(V_0 - V) \\ + \int_0^{V_0 - V_1} p_0 \cdot d(V_0 - V) &= \int_0^{V_0 - V_1} \frac{V_0 - V}{V_0 \cdot \beta} \cdot d(V_0 - V) \\ + p_0(V_0 - V_1) &= \frac{\beta}{2} \cdot V_0 (q + p_1 - p_0)^2 + p_0 (V_0 - V_1). \end{aligned}$$

Bei niedrigen Temperaturen darf man auch die Gasgesetze anwenden. Dann wird $p_1 v_1 = p_0 v_0$ und

$$\int_{v_1}^{v_0} p\,dv = RT \ln \frac{p_1}{p_0}.$$

Eingeführt, ergibt sich:

$$\frac{\beta}{2}\cdot V_0\cdot(q+p_1-p_0)^2-p_0V_1+qV_1+p_1V_1-RT\ln\frac{p_1}{p_0}=0.$$

Da aber

$$V_1(q+p_1-p_0)=(q+p_1-p_0)(V_1-V_0)+(q+p_1-p_0)V_0$$
$$=(q+p_1-p_0)V_0-\beta\cdot V_0\cdot(q+p_1-p_0)^2,$$

so ist

$$-\frac{\beta}{2}\cdot V_0\cdot(q+p_1-p_0)^2+(q+p_1-p_0)V_0=RT\ln\frac{p_1}{p_0}.$$

Wir werden aus den Tabellen sehen, dass Änderungen des äusseren Druckes um mehrere Hundert Atmosphären eine Änderung des Dampfdruckes um mehrere Hundertstel einer Atmosphäre erzeugen, so dass die Differenz p_1-p_0 neben q ganz zu vernachlässigen ist. Wir erhalten somit:

$$\frac{RT}{V_0}\cdot\ln\frac{p_1}{p_0}=q-\frac{\beta}{2}\cdot q^2. \tag{4}$$

Wenn die Flüssigkeit noch als inkompressibel betrachtet wird, so ergibt sich

$$\frac{RT}{V_0}\cdot\ln\frac{p_1}{p_0}=q,$$

d. h. die bekannte Gleichung des osmotischen Druckes, die unter ganz ähnlichen Voraussetzungen berechtigt ist; es ist nur ein spezieller Fall des nach aussen wirkenden Druckes[1]. Wir werden aber die genauere Gleichung (4) benutzen.

3. Darin ist q die gesuchte, R, T, V_0 und p_0 direkt messbare Grössen; p_1 ist der Dampfdruck, den die elektrisierte Flüssigkeit hätte, wenn sie einem äusseren Drucke q unterworfen würde — oder, wenn sie nicht elektrisiert, normal wäre. Den Weg zur Ermittlung dieses p_1 gibt die obige van der Waalssche Gleichung

$$\lg\frac{p_c}{p}=f\left(\frac{T_c}{T}-1\right);$$

der mit Hilfe des normalen Wertes von f aus p_c und T_c der anomalen Flüssigkeit berechnete Dampfdruck stellt nämlich den p_1-Wert dar. Man muss nun den normalen Wert von f feststellen. f ist keine universelle Konstante. Sie ändert sich von einem Stoff zu einem anderen und für denselben Stoff mit der reduzierten Temperatur ϑ. Die Beziehung zur ϑ ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet,

[1] W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. Aufl., S. 749.

dass f mit steigender ϑ zuerst bis ungefähr $\vartheta = 0{\cdot}8$ abnimmt, dann nochmals und weit steiler zunimmt; die Gleichung (4) ist aber nur bis $\vartheta = \frac{2}{3}$ (ungefähr) anwendbar. Von Stoff zu Stoff wächst f mit steigender T_c. Dieses Verhalten kann man, wie es scheint, verallgemeinern: Mehr oder weniger genau wachsen mit steigender T_c: 1. f, d. h. der umgekehrte reduzierte Dampfdruck $\frac{1}{\pi}$; 2. das Verhältnis der Molvolumina im gasförmigen und im flüssigen Zustande $\frac{v}{V}$ [1]; 3. die Troutonsche Konstante $\frac{Q_s}{T_s}$ (T_s die absolute Siedetemperatur, Q_s die molare Verdampfungswärme bei T_s)[2]; 4. der Koeffizient b in der Mathiasschen Formel

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varphi}+\frac{1}{\psi}\right) = 1 + b\,(1-\vartheta),$$

wo φ und ψ die reduzierten Dampf- und Flüssigkeitsvolumina bedeuten[3]; 5. $\eta \cdot \sqrt[6]{\frac{T_c}{M^3 \cdot p_c^4}}$, wobei η die Viskosität und M das Molgewicht bedeuten[4]. Mit anderen Worten: die physikalischen Grössen, die für einen und denselben Stoff mit steigender ϑ abnehmen

$$\left[\frac{1}{\pi},\ \frac{v}{V},\ \frac{Q_s}{T_s},\ \left(\frac{1}{\varphi}+\frac{1}{\psi}\right) \text{ und } \eta\right]$$

nehmen mit steigender T_c zu; um bessere Übereinstimmung zu erhalten, muss man für Stoffe mit höheren T_c sie noch erhöhen (d. h. die zu einem bestimmten Werte von $\frac{1}{\pi}$, η usw. gehörigen ϑ zu erniedrigen) oder für Stoffe mit niederen T_c sie noch verkleinern; die kritischen Temperaturen sind weniger individuell als die Stoffe selbst.

Um nun für einen anomalen Stoff den normalen Wert von f zu finden, brauchen wir selbstverständlich möglichst viele vergleichbare, d. h. chemisch verwandte und eine nahe T_c besitzende Stoffe; da am besten die Strecke der absoluten Temperaturen untersucht wird, wo T_c für niedere Alkohole liegen, wenden wir die Hypothese zunächst auf diese an. Für Feststellung der dem „normalen“ CH_3OH ($T_c = 513°$) z. B. gehörigen f-Werte benutzen wir $HCOOC_2H_5$ ($T_c = 506{\cdot}7°$),

---

[1]) W. Swientoslawski, Bull. [4], 29, 499 (1921).
[2]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. Aufl., S. 314.
[3]) J. Kuenen, Die Zustandsgleichung. Handb. d. allg. Chemie, III, S. 408.
[4]) J. Kuenen, S. 423.

$HCOOC_3H_7$ ($T_c = 537{\cdot}8^0$) als chemisch ähnliche, und C_6H_{14} ($T_c = 507{\cdot}8^0$) als einen typisch-normalen, zur Kontrolle dienenden Stoff. Nach den Angaben von Young[1]) werden folgende f berechnet:

$\frac{1}{\vartheta}$	$HCOOC_2H_5$	C_6H_{14}	$HCOOC_3H_7$
1·860	—	3·13	—
1·856	3·14	—	—
1·835	—	—	3·21
1·791	3·12	—	—
1·729	3·10	—	—
1·718	—	—	3·16
1·676	—	3·08	—
1·673	3·08	—	—
1·619	3·07	—	—
1·615	—	—	3·12
1·569	3·05	—	—
1·525	—	3·05	—
1·523	—	—	3·09
1·522	3·03	—	—

Für CH_3OH wurden darum folgende Zahlen angenommen:

$\frac{1}{\vartheta}$	f
1·879	3·16
1·813	3·14
1·751	3·12
1·693	3·10
1·639	3·08
1·588	3·065
1·541	3·05

Man darf die Unsicherheit der Zahlen auf 1 % schätzen.

Ähnlich wurden die f-Werte für C_2H_5OH und n-C_3H_7OH bestimmt, mit ihrer Hilfe wurden die hypothetischen Dampfdrucke p_1 nach der Formel

$$\lg p_1 = f\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) + \lg p_c$$

und hieraus mit Hilfe der Beziehung (4) die elektrostatischen Drucke berechnet. Die verwendeten β-Werte stammen für Äthylalkohol von Amagat[1]), die wenigen für CH_3OH und C_3H_7OH existierenden Werte[2])

[1]) Landolts Tabellen, 4. Aufl., 1912.

[2]) Siehe auch E. Cohen und W. Schut, Piezochemie kondensierter Systeme, Leipzig 1919, S. 87.

wurden mit Hilfe derer für C_2H_5OH extrapoliert; ein 10%iger Fehler in den Kompressibilitätskoeffizienten ändert die Grössen von q um 0·2—0·3%. Die nachstehenden Tabellen enthalten: 1. den Namen der Substanz, ihre Formel, ihre kritischen Daten; 2. die absolute Temperatur T; 3. die umgekehrte reduzierte Temperatur $\frac{1}{\vartheta}$; 4. das „normale" f; 5. den Briggschen Logarithmus $\lg p_1$ (in mm Hg); 6. $\lg p_0$ (in mm Hg), die Daten sind den Landolts Tabellen entnommen, sie stammen von Dittmar und Fawsitt (für CH_3OH), von Ramsay und Young (für C_2H_5OH und C_3H_7OH); 7. das Molvolumen der Flüssigkeit V_0 (ccm) nach Young; 8. die den Werten q entsprechenden Kompressibilitäten $\beta\left(\frac{1}{\text{Atm.}}\right)$; 9. den negativen Druck q in Atmosphären; 10. denselben in dyn/qcm; 11. die nach der Gleichung $2\pi\sigma^2 = -q$ berechnete σ (elektrost. Einh.); 12. $\frac{\sigma}{e}$, wo e die Ladung des Elektrons $= 4·77 \cdot 10^{-10}$, d. h. $\frac{\sigma}{e}$ die Zahl der Elementarladungen auf 1 qcm der Oberfläche bedeuten; 13. das prozentische Verhältnis dieser Zahl zur Anzahl der auf 1 qcm befindlichen Molekeln $100\,\frac{\sigma}{e} \cdot \frac{V_0^{2/3}}{N^{2/3}}$, N die Avogadrosche Zahl.

4. Die zu einem „normalen", unelektrisierten Alkohol gehörige Oberflächenspannung ist nach der Eötvösschen Formel zu berechnen:

$$\gamma \cdot V^{2/3} = k\,(T_c - T).$$

Die Grösse k ist aber noch weniger konstant als die obengenannte f. Um einen Begriff vom Temperaturkoeffizient der Elektrisierung zu gewinnen, brauchen wir mehrere Werte für γ von Alkoholen bei verschiedenen T im Bereiche, wo die Gleichung (4) noch gilt. Passende Angaben finden wir nur in der grossen Arbeit F. M. Jaegers[1]; gerade diese Arbeit aber hat die grosse Mannigfaltigkeit der „Konstante" k besonders klar gezeigt; diese k wächst mit T_c und ändert sich nicht mit ϑ in der Gruppe von Estern, das Verhalten der Chlorderivate ist schon verschieden, k wächst mit ϑ bei Toluol, fällt bei Cyklohexan usw. Im allgemeinen schwankt k zwischen 2 und 2·3. Wir nehmen als Normalwert von k für CH_3OH den mittleren Wert für $HCOOC_2H_5$[2], für C_2H_5OH den für $CH_3COOC_2H_5$ ($T_c = 523·1°$), für C_3H_7OH den

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 1—214 (1917).

[2] Die entsprechende Tabelle des Originals ist fehlerhaft.

Tabelle 1.

	T°	$\frac{1}{\vartheta}$	f	$\lg p_1$	$\lg p_0$	V_0	$\beta \cdot 10^5$	q Atm.	q dyn/qcm	σ	$\frac{\sigma}{e}$	$100 \frac{\sigma}{e} \cdot \frac{V_0^{2/3}}{N^{2/3}}$
Methylalkohol	273	1·879	3·16	1·9981	1·4728	39·50	7	703·3	$7{\cdot}13 \cdot 10^8$	10650	$2{\cdot}23 \cdot 10^{13}$	3·60
$CH_3OH = 32{\cdot}0$	283	1·813	3·14	2·2249	1·7308	39·97	8	679·5	$6{\cdot}89 \cdot 10^8$	10470	$2{\cdot}19 \cdot 10^{13}$	3·57
$T_c = 513^\circ$	293	1·751	3·12	2·4326	1·9731	40·43	9	648·3	$6{\cdot}57 \cdot 10^8$	10230	$2{\cdot}14 \cdot 10^{13}$	3·51
$p_c = 59660$ mm Hg	303	1·693	3·10	2·6274	2·2011	40·90	10	615·7	$6{\cdot}24 \cdot 10^8$	9965	$2{\cdot}09 \cdot 10^{13}$	3·45
	313	1·639	3·08	2·8076	2·4140	41·34	11	581·7	$5{\cdot}90 \cdot 10^8$	9687	$2{\cdot}03 \cdot 10^{13}$	3·37
	323	1·588	3·065	2·9735	2·6121	41·83	12	545·1	$5{\cdot}53 \cdot 10^8$	9378	$1{\cdot}97 \cdot 10^{13}$	3·29
	333	1·541	3·05	3·1257	2·7954	42·36	13	507·4	$5{\cdot}14 \cdot 10^8$	9047	$1{\cdot}90 \cdot 10^{13}$	3·20

Tabelle 2.

	T°	$\frac{1}{\vartheta}$	f	$\lg p_1$	$\lg p_0$	V_0	$\beta \cdot 10^5$	q Atm.	q dyn/qcm	σ	$\frac{\sigma}{e}$	$100 \frac{\sigma}{e} \cdot \frac{V_0^{2/3}}{N^{2/3}}$
Äthylalkohol	273	1·890	3·17	1·8586	1·0878	57·10	7·4	715·4	$7{\cdot}25 \cdot 10^8$	10740	$2{\cdot}25 \cdot 10^{13}$	4·64
$C_2H_5OH = 46{\cdot}05$	283	1·823	3·15	2·0874	1·3760	57·71	7·8	678·6	$6{\cdot}875 \cdot 10^8$	10460	$2{\cdot}19 \cdot 10^{13}$	4·55
$T_c = 516^\circ$	293	1·761	3·13	2·2980	1·6435	58·33	8·4	638·4	$6{\cdot}47 \cdot 10^8$	10150	$2{\cdot}13 \cdot 10^{13}$	4·43
$p_c = 47850$ mm Hg	303	1·703	3·11	2·4936	1·8924	58·96	9·0	599·9	$6{\cdot}08 \cdot 10^8$	9836	$2{\cdot}06 \cdot 10^{13}$	4·34
	313	1·649	3·095	2·6712	2·1252	59·63	9·6	556·4	$5{\cdot}64 \cdot 10^8$	9473	$1{\cdot}99 \cdot 10^{13}$	4·21
	323	1·598	3·08	2·8381	2·3421	60·33	10·4	515·7	$5{\cdot}225 \cdot 10^8$	9118	$1{\cdot}91 \cdot 10^{13}$	4·09
	333	1·550	3·065	2·9942	2·5443	61·07	11·2	476·4	$4{\cdot}83 \cdot 10^8$	8764	$1{\cdot}84 \cdot 10^{13}$	3·96
	343	1·504	3·05	3·1427	2·7331	61·85	12·0	441·0	$4{\cdot}47 \cdot 10^8$	8431	$1{\cdot}77 \cdot 10^{13}$	3·84
	353	1·462	3·035	3·2777	2·9095	62·67	13·0	402·4	$4{\cdot}08 \cdot 10^8$	8056	$1{\cdot}69 \cdot 10^{13}$	3·70

Tabelle 3.

	T°	$\frac{1}{\vartheta}$	f	$\lg p_1$	$\lg p_0$	V_0	$\beta \cdot 10^5$	q Atm.	q dyn/qcm	σ	$\frac{\sigma}{e}$	$100 \frac{\sigma}{e} \cdot \frac{V_0^{2/3}}{N^{2/3}}$
n-Propylalkohol	273	1·966	3·25	1·4416	0·5366	73·36	6·0	649·1	$6{\cdot}58 \cdot 10^8$	10230	$2{\cdot}14 \cdot 10^{13}$	5·25
$C_3H_7OH = 60{\cdot}1$	293	1·831	3·20	1·9219	1·1614	74·80	7·2	575·0	$5{\cdot}83 \cdot 10^8$	9629	$2{\cdot}02 \cdot 10^{13}$	4·98
$T_c = 536{\cdot}7^\circ$	313	1·715	3·16	2·3217	1·7007	76·32	8·4	491·4	$4{\cdot}98 \cdot 10^8$	8900	$1{\cdot}87 \cdot 10^{13}$	4·67
$p_c = 38120$ mm Hg	333	1·612	3·12	2·6717	2·1673	78·05	9·4	414·7	$4{\cdot}20 \cdot 10^8$	8177	$1{\cdot}71 \cdot 10^{13}$	4·35
	353	1·520	3·09	2·9743	2·5752	79·92	10·2	339·0	$3{\cdot}435 \cdot 10^8$	7393	$1{\cdot}55 \cdot 10^{13}$	4·00
	373	1·439	3·07	3·2334	2·9256	82·05	11·0	268·4	$2{\cdot}72 \cdot 10^8$	6578	$1{\cdot}38 \cdot 10^{13}$	3·62

für $(CH_3)_2 . CH . COOCH_3$ ($T_c = 540{\cdot}5^0$); wir sollen dabei die Fehlergrenze auf 5% ansetzen. Dann erhalten wir folgende Tabellen, wo γ den theoretischen, γ' den beobachteten Wert der Oberflächenspannung (in dyn/cm) bedeuten, $\gamma - \gamma'$ die Differenz jener Spannungen, δ den nach der Gleichung (2) mit Hilfe der aus den Tabellen 1—3 graphisch interpolierten Werte für $2\pi\sigma^2$ berechnete Abstand der Belegungen, φ den Potentialsprung der Doppelschicht, D die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit. Wie leicht zu ersehen ist, verursacht ein 5%iger Fehler in γ einen Fehler in δ und φ gleich 10—15% im Falle CH_3OH, 13—20% im Falle C_2H_5OH, 20—35% im Falle C_3H_7OH.

Tabelle 4.

Methylalkohol. $k = 2{\cdot}11$.

t^0	γ	γ'	$\gamma - \gamma'$	$\delta \cdot 10^8$	φ	$\varphi : D$	Bemerkungen
	dyn/cm			cm	Volt	Volt	
0	43·7	23·5	20·2	2·83	1·14	0·033	Die Werte von D nach Abegg u. Seitz (Landolts Tabellen, IV. Aufl.)
20·8	39·3	22·0	17·3	2·645	1·02	0·033	
35·3	36·2	21·0	15·2	2·51	0·93	—	
50·1	33·25	20·0	13·25	2·40	0·85	—	
Äthylalkohol. $k = 2{\cdot}13$.							
0·1	34·9	23·3	11·6	1·60	0·65	0·023	Die Werte von D nach F. Ratz, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 94 (1896).
25·0	30·8	21·3	9·5	1·51	0·57	0·023	
35·0	29·15	20·6	8·55	1·46	0·53	0·0225	
55·0	25·9	19·1	6·8	1·35	0·46	0·022	
74·5	22·85	17·6	5·25	1·22	0·40	0·022	
n-Propylalkohol. $k = 2{\cdot}25$.							
0	33·85	24·9	8·95	1·36	0·525	0·021	Die Werte von D nach Abegg und Seitz.
25·5	30·1	22·9	7·2	1·28	0·46	0·021	
45·0	27·25	21·4	5·85	1·22	0·40	—	
74·5	23·05	19·2	3·85	1·06	0·30	—	
90·6	20·8	18·0	2·8	0·915	0·24	—	

5. Die Ergebnisse sind glaubwürdig. Der nach aussen wirkende Druck beträgt 250—700 Atm., mit Ladungen versehen sind nur wenige Prozente[1]) der an der Oberfläche befindlichen Molekeln, die Dicke der

[1]) Als Beispiel einer noch grösseren Ladungsdichte, als die hier ermittelte, kann die, freilich nicht recht vergleichbare, Doppelschicht $Hg \mid H_2SO_4$aq dienen; aus $\varphi = 1$ V. und der Kapazität $= 5{\cdot}8 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ (Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, II, S. 927) berechnet sich $\sigma = 19000$ elektrost. Einh.

Doppelschicht ist üblicher molekularer Grössenordnung[1]). Noch wichtiger aber scheint die Tatsache zu sein, dass die aus lauter thermischen Grössen berechneten Potentialdifferenzen sich so gut an die anpassen, die sich aus elektroosmotischen Versuchen ergeben. φ an der Grenze zwischen Glas und Wasser, Alkohol usw., zwischen Anilin und Wasser, Alkohole und Metalle usw. liegen sämtlich bei mehreren Zehnteln bis 4 Volt; das Verhältnis des Potentials der Doppelschicht zur Differenz der Dielektrizitätskonstanten der aneinander grenzenden Körper, das nach der Regel von Coehn für alle Körper und Temperaturen annähernd gleich sein soll, beträgt für die Trennungsfläche Wasser | Glas 0·05 Volt, Wasser | Quarz 0·02 Volt[2]), Wasser | Luft 0·06 Volt, Wasser | Chloroform 0·015 Volt; $\frac{\varphi}{D}$ an der Grenze CH_3OH | Pb berechnet sich zu 0·046 Volt, C_2H_5OH | Pb zu 0·024 Volt usw.; für die hier vermuteten Doppelschichten Alkohole | verdünnte Gase schwanken die $\frac{\varphi}{D}$-Werte zwischen 0·033 und 0·021 Volt. Die Temperaturunabhängigkeit der Coehnschen Konstante[3]) wird auch gut bestätigt; man muss aber die die φ-Werte belastende Ungenauigkeit beachten.

Dass wir im Falle anomaler Flüssigkeiten mit demselben Phänomen, das in den elektroosmotischen Erscheinungen zum Vorschein kommt, zu tun haben, zeigt auch die eigentümliche Umkehrung: Bei elektroosmotischen Versuchen anomal verhalten sich nämlich normale Stoffe und normal anomale; nach Raydt[4]) erweisen sich Benzol und Toluol (typisch normale) überhaupt zu keiner Bewegung (in einer Glaskapillare) fähig, und zur Erklärung des ungewöhnlichen Verhaltens der Ester musste der Verfasser ihre Spaltung in Alkohol und Säure annehmen (die Ester waren aber frisch destilliert worden). J. Perrin[5]) konnte sogar keine Bewegung im Felde bis 90 Volt/cm bei $CHCl_3$, $(C_2H_5)_2O$, Petroleum, Benzol, Terpentinöl und CS_2 bemerken; im

[1]) Für Wasser konnten wir die Rechnung wegen des Mangels an vergleichbaren normalen Substanzen nicht durchführen; da aber die Anomalität seiner Oberflächenspannung ($k = 1·50$ bei 99·9°) noch deutlicher als die des Dampfdruckes ($k = 3·19$ bei 100°) ist, so soll seine δ sehr gross sein, was mit dem Anwachsen der δ-Werte von C_3H_7OH zu CH_3OH im Einklange steht.

[2]) G. Elissafoff, Diss., Leipzig 1912. Die übrige Literatur siehe H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1922, wo die Grössen $\frac{\varphi}{D}$ angegeben sind.

[3]) Ann. d. Physik [4] **30**, 777 (1909).

[4]) Diss., Göttingen 1910.

[5]) Journ. de Chimie phys. **2**, 619 (1904).

Gegenteil, es laden sich bei der Berührung mit Diaphragmen und verschieben sich deutlich im elektrischen Felde Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Acetylaceton und Nitrobenzol.

Da nach der Coehnschen Regel der Potentialsprung der Differenz $D - 1$, wobei D die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit, 1 die des Gases bedeuten, proportional ist, so müssen Flüssigkeiten mit einer grossen D eine grössere φ und folglich eine schärfere Anomalie besitzen; das verknüpft die Dutoitsche[1]) mit der Nernst-Thomsonschen[2]) Theorie der dissoziierenden Kraft.

Vergleichbare mit Hilfe vertrauenswerter Hypothesen ausgerechnete Messungen der Potentialdifferenzen zwischen ruhenden Flüssigkeiten und Gasen sind nicht vorhanden. F. B. Kenrick[3]) hat nur das Potential salzhaltiger Lösungen von Äthylalkohol gegen Luft ermittelt; das Potential (0·050—0·144 Volt) wächst rasch mit der Konzentration; die Extrapolation zum reinen Alkohol ist aber unmöglich. Gleichfalls undurchführbar ist die genauere Prüfung an Hand der elektroosmotisch erhaltenen Werte. Nur dem Anwachsen der φ- und sogar $\frac{\varphi}{D}$-Werte vom Propyl- zum Methylalkohol können wir eine Analogie finden: Sich aus Raydts Versuchen ergebende Verhältnisse der Potentialsprünge an den Trennungsflächen Alkohole | Glas zu den Dielektrizitätskonstanten der Alkohole sind in willkürlichen Einheiten gleich 1·03 für CH_3OH, 1·01 für C_2H_5OH und 0·94 für C_3H_7OH[4]).

Die Übereinstimmung kann beim gegenwärtigen Stande der elektroosmotischen Methodik nicht besser sein. Der von wahrnehmbaren Ursachen herrührende Fehler beträgt 20% (Elissafoff, Raydt), unbekannte Ursachen rufen noch grössere Schwankungen hervor. Ausserdem wurde nur ein kleinerer Teil von elektrokinetischen Versuchen mit reinen und nichtwässerigen Flüssigkeiten angestellt. Die meisten Experimente wurden mit Elektrolyten und mit ionenhaltigem, kompliziert gebautem Glas ausgeführt, darum fasst man die Doppelschichtsbildung als einen ioneneigenen Vorgang auf: als Folge der Ionengeschwindigkeit oder Ionenkonzentration oder Ionenadsorbierbarkeit. Es wäre vielversprechend, einfachere Körper zu erforschen; eine Fläche vom kristallischen Benzol, dessen Molekel uns nach der Gestalt und der

[1]) P. Dutoit und L. Friderich, Bull. [3] 19, 321 (1898).

[2]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. Aufl., S. 432.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 19, 625 (1896).

[4]) M. v. Smoluchowski in: L. Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, II, S. 403.

Grösse bekannt ist, oder von einem röntgenoskopisch untersuchten Salz scheint sicherere Ergebnisse liefern zu können. Es wäre wert zu prüfen, ob und welche Wirkung die Ladung der äussersten Ionenschicht (z. B. auf gegenseitigen Oktaederflächen eines *KCl*-Kristalls) auf die Grösse und Richtung der an der Grenze mit einer Flüssigkeit erzeugten Doppelschicht ausüben kann.

6. Was das Wesen der Oberflächenladung betrifft, so liegt es nahe, sie mit der Existenz der Dipole in der Flüssigkeit in Zusammenhang zu bringen. Wir können nämlich vermuten, dass die Verteilung der Dipole trotz ihrer regellosen Wärmebewegung immer unsymmetrisch in bezug auf die zur Oberfläche parallele Ebene bleibt, so dass die meisten Achsen etwa nach aussen gerichtet werden und die Minderheit nach innen; so ist es in der Tat, wenn nur die untere, nach der Coehnschen Regel positive Ladung der Doppelschicht in der Flüssigkeit liegt. Die Neigung zu dieser spontanen Orientierung kann a priori von der Anwesenheit der Dipole unabhängig sein; sie stellt eine zweite und selbständige Bedingung der Oberflächenladung und Anomalität dar. Den beiden Bedingungen genügen Wasser, Alkohole, Aceton, Nitrobenzol[1]); der Orientierungsneigung entbehrt und darum zur Elektroosmose unfähig ist das dipolhaltige[1]) Toluol. Allerdings sollen Körper, die keine Dipole enthalten, sich thermisch normal und elektroosmotisch inaktiv verhalten; Benzol und Petroleum[1]) liefern dazu ein Beispiel. Die Gegenwart von Dipolen und ihre Orientierungsneigung begünstigen augenscheinlich die dielektrischen Eigenschaften der Flüssigkeiten; dadurch gewinnen wir eine Hindeutung auf die Ursache der Coehnschen Regel.

Die Betrachtung der Dipoleverteilung könnte auch zur Ermittlung der Temperaturkoeffizienten der Ladungsdichte (oder der ihr äquivalenten dielektrischen Polarisation) führen; der Weg wurde von Langevin[2]) und Debye (loc. cit.) nachgewiesen. Dabei wurde aber angenommen, dass die richtende Feldstärke von der Temperatur unabhängig sei, was hier natürlich nicht unbedingt gelten darf. Dass die obigen Ladungsdichten auf die Dipolepolarisation allein nicht zurückgeführt werden können, leuchtet schon darum ein, weil sogar eine vollkommene Orientierung der Dipole nur eine Hälfte der Ladung zu erklären imstande ist, wenn die Grössen ihrer Momente von Debye und Lertes richtig berechnet wurden.

[1]) P. Debye, Physik. Zeitschr. **13**, 97 (1913); P. Lertes, Physik. Zeitschr. **22**, 622 (1921).

[2]) Ann. d. Chim. et de Phys. [8] **5**, 70 (1905).

Es sei hier erwähnt, dass der Zusammenhang zwischen der Existenz der Dipole und der „Assoziation“ schon mehrfach zum Ausdruck gebracht wurde: so z. B. von P. Debye[1]).

7. Mit der Erklärung der f-Abweichungen wird auch die Anomalie der Troutonschen Konstante erledigt. Wir erhalten nämlich aus der genauen Gleichung

$$Q = AT(v - V) \cdot \frac{dp}{dT} \tag{5}$$

(Q die molare Verdampfungswärme bei der Temperatur T, A das thermische Arbeitsäquivalent, v und V die molaren Volumina im flüssigen und gasförmigen Zustande, p der Dampfdruck bei T) unter den Voraussetzungen, dass: 1. V im Vergleich zu v zu vernachlässigen ist, 2. für den Dampf die Gasgesetze gelten, 3. der Molekularzustand des Dampfes normal ist, die Beziehungen:

$$Q = ART^2 \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT},$$

daraus

$$Q = AR \cdot \frac{\vartheta^2 \cdot T_c^2}{p_c \cdot \pi} \cdot \frac{p_c \cdot d\pi}{T_c \cdot d\vartheta}$$

und

$$Q = ART_c \cdot \frac{\vartheta^2}{\pi} \cdot \frac{d\pi}{d\vartheta}. \tag{6}$$

Aus der Gleichung

$$\lg \pi = f\left(1 - \frac{1}{\vartheta}\right)$$

folgt:

$$\frac{1}{2{\cdot}303 \cdot \pi} = \left(1 - \frac{1}{\vartheta}\right) \cdot \frac{df}{d\pi} + f \cdot \frac{1}{\vartheta^2} \cdot \frac{d\vartheta}{d\pi}$$

oder

$$\frac{\vartheta^2}{2{\cdot}303\,\pi} \cdot \frac{d\pi}{d\vartheta} = f + \vartheta\,(\vartheta - 1)\,\frac{df}{d\vartheta}. \tag{7}$$

Aus (6) und (7):

$$\frac{Q}{T_c} = 2{\cdot}303 \cdot AR \cdot \left[f + \vartheta(\vartheta - 1) \cdot \frac{df}{d\vartheta}\right]. \tag{8}$$

Für „ideale“ Flüssigkeiten ist $\frac{df}{d\vartheta} = 0$, so dass $\frac{Q}{T_c} = 4{\cdot}571\,f$[2]); da $f = 3{\cdot}0$ ist, so soll $\frac{Q}{T_c} = 13{\cdot}7$ und $\frac{Q}{T_s}$ (T_s die absolute Siedetemperatur)

---

[1]) Physik. Zeitschr. **22**, 302 (1921).

[2]) Vgl. A. Berthoud, Journ. de Chimie phys. **16**, 245 (1918).

gleich $13{\cdot}7 \cdot \frac{3}{2} = 20{\cdot}5$ (nach der Regel von Guldberg-Guye $T_s = \frac{2}{3} T_c$) sein. Wenn der Differentialquotient $\frac{df}{d\vartheta}$ grösser ist, so muss man die Gleichung (8) benutzen. Sie liefert für Äthylalkohol z. B.: f bei T_s ist 3·83, $\vartheta_s = 0{\cdot}680$, $\frac{df}{d\vartheta}$ zwischen $\vartheta = 0{\cdot}665$ ($T = 343^\circ$) und $\vartheta = 0{\cdot}684$ ($T = 353^\circ$) beträgt $-\frac{0{\cdot}026}{0{\cdot}019} = -1{\cdot}37$, $\frac{Q}{T_c} = 18{\cdot}9$. Young hat nach der Gleichung (5) aus seinen Messungen Q bei 70° gleich 9650 cal., bei 80° gleich 9500 cal. gefunden[1]), das gibt bei 78° $Q = 9530$ cal. und $\frac{Q}{T_c} = 18{\cdot}5$. Wenn die dritte der obigen Voraussetzungen nicht zutrifft, so versagt natürlich die Formel. In der Tat beträgt das nach Gleichung (8) für Essigsäure berechnete Verhältnis $\frac{Q}{T_c} = 15{\cdot}5$, das beobachtete ist 9·5. $\frac{15{\cdot}5}{9{\cdot}5} = 1{\cdot}63$ gibt den Assoziationsfaktor des Dampfes an: nach Young[1]) ist das Molgewicht des gesättigten Essigsäuredampfes bei 118° etwa 101. Es scheint unbegründet daraus einen Schluss betreffend die Assoziation im flüssigen Zustande zu ziehen; allerdings kann die Betrachtung der Troutonschen Konstante nichts über die Anomalie der Flüssigkeiten sagen, was schon aus der f-Formel nicht folgt.

8. Somit bleibt von den Kriterien der zweiten Gruppe nur das sich auf die Viskosität beziehende. Nach Kamerlingh Onnes[2]) soll

$$\eta \cdot \sqrt[6]{\frac{T_c}{M^3 \cdot p_c^4}} = c$$

eine allgemeine Funktion von ϑ sein (π kommt hier nicht in Betracht infolge der geringen Mannigfaltigkeit der kritischen Drucke und der geringen Abhängigkeit der Viskosisät vom Druck); in der Tat beträgt $c \cdot 10^5$:

ϑ	Hexan	Propylformiat	Bemerkungen
0·53	12	15	η in g/cm. sec, p_c in Atmosphären (Landolts Tabellen, IV. Aufl.)
0·57	11	11	
0·61	9	9	
0·66	6	7	

[1]) Landolts Tabellen, 4. Aufl.

[2]) J. P. Kuenen, loc. cit., S. 400.

Für anomale Stoffe sind die entsprechenden Werte viel grösser: für CH_3OH $22 \cdot 10^{-5}$ ($\vartheta = 0.53$), $16 \cdot 10^{-5}$ ($\vartheta = 0.57$) und $12 \cdot 10^{-5}$ ($\vartheta = 0.61$), für C_2H_5OH $47 \cdot 10^{-5}$ ($\vartheta = 0.53$), $30 \cdot 10^{-5}$ (0.57), $21 \cdot 10^{-5}$ (0.61) und $15 \cdot 10^{-5}$ (0.66), für C_3H_7OH $76 \cdot 10^{-5}$, $43 \cdot 10^{-5}$, $28 \cdot 10^{-5}$ und $17 \cdot 10^{-5}$. Um die ungewöhnlich grosse Reibung zu erklären, bemerken wir zuerst, dass sie eine Eigenschaft nur des flüssigen Zustandes, im Gegensatz zu allen bisher betrachteten, ist. Zweitens ziehen wir zum Vergleich die Kennzeichen der ersten Gruppe (Guyes, Youngs, Berthelots, Boutarics), die sämtlich auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass der Ausdruck

$$\frac{RT_c}{p_c v_c}$$

für anomale Stoffe zu gross ist (4—5 anstatt 3.7—3.8). Der Wärmedruck hängt nur von der Temperatur und der Zahl der Molekeln in der Volumeneinheit ab; wenn also der kritische Druck p_c ein Sechstel

$$\left(\text{rund: } p_c = \frac{1}{4} \cdot \frac{RT_c}{v_c} = \frac{1}{6} \cdot \frac{RT_c}{\frac{2}{3} v_c} = \frac{1}{6} \cdot \frac{RT_c}{v_c - b}\right)$$

des gastheoretischen beträgt, so liegt der Grund dafür im inneren Druck, der vom Wärmedruck abzuziehen ist[1]). Je grösser der innere Druck, desto kleiner der manometrisch gemessene und desto grösser darum das Verhältnis $\frac{RT_c}{p_c v_c}$; also besitzen anomale Flüssigkeiten einen anomal grossen inneren Druck.

Jede Steigerung des inneren Druckes verursacht aber, analog der des äusseren (Tammann), eine Zunahme der Viskosität der Flüssigkeit; die grossen c von Alkoholen dürfen dadurch hervorgerufen werden. Nach O. Faust[2]) wächst die Reibung von Äthylalkohol mit steigendem Druck zuerst fast geradlinig; $\frac{\Delta \eta}{\Delta p}$ beträgt:

---

[1]) Die Anomalie darf von der Grösse b nicht herrühren, weil das Volumen beim Nullpunkt, das am besten die Volumenkorrektion darstellt, für verschiedene Alkohole wie zu kleine, so auch zu grosse Werte hat. Die in den Tabellen (Landolts, van Laars) angegebene $b = \frac{1}{8} \cdot \frac{RT_c}{p_c}$ enthält drei Grössen, die als anomal betrachtet werden können, und kann darum als Mass des von den Molekeln eingenommenen Raumes nicht dienen.

[2]) Auf dessen Arbeit [Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 479 (1914)] mich Herr C. Drucker gütigst aufmerksam gemacht hat.

0°			15°		
Δp kg/qcm	$\Delta\eta \cdot 10^5$ g/cm. sec	$\frac{\Delta\eta}{\Delta p} \cdot 10^5$	Δp kg/qcm	$\Delta\eta \cdot 10^5$ g/cm. sec	$\frac{\Delta\eta}{\Delta p} \cdot 10^5$
399	577	1·45	209	219	1·05
999	1403	1·40	842	899	1·07
1629	2765	1·70	1599	1735	1·09
1949	3257	1·67	1883	2042	1·08
2599	4750	1·83	2549	3022	1·18

30°			53·5°		
Δp kg/qcm	$\Delta\eta \cdot 10^5$ g/cm. sec	$\frac{\Delta\eta}{\Delta p} \cdot 10^5$	Δp kg/qcm	$\Delta\eta \cdot 10^5$ g/cm. sec	$\frac{\Delta\eta}{\Delta p} \cdot 10^5$
799	505	0·63	809	235	0·29
1559	909	0·58	1799	560	0·31
2334	1571	0·67	2819	1049	0·37
2999	2193	0·73	3019	1206	0·40

Dazu ist zu bemerken: 1. die Viskositätskoeffizienten beziehen sich auf gleiche Volumina des durch eine Kapillare fliessenden Alkohols (von Faust durch η_v bezeichnet), da wir eben diese Viskositätskoeffizienten von normalen und anomalen Flüssigkeiten vergleichen; 2. die Unsicherheit der η-Werte schätzt der Verfasser auf 1—1½% ab, so dass die Fehler in den $\Delta\eta$- und $\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$-Werten 10—15% erreichen können.

Bei 0° ist für Äthylalkohol $\eta = 0{\cdot}0177$, bei 15° 0·0131, bei 30° 0·00990, bei 53·5° 0·00657; die mit Hilfe normaler c berechneten Viskositäten sind 0·00499 (0°), 0·00424 (15°), 0·00326 (30°) und 0·00308 (53·5°). Bei der Verlängerung der η-p-Geraden zu den negativen Drucken schneiden sie die den normalen η entsprechenden p-Ordinaten bei — 900 kg/qcm (0°), — 850 (15°), — 1000 (30°) und — 1200 (53·5°). Um so viel grösser soll der innere Druck des Äthylalkohols sein, als der korrespondierende Druck normaler Flüssigkeiten; die Werte sind vernünftig, obwohl ihr Temperaturgang unerwartet scheint.

Die Druckabhängigkeit der Reibung der übrigen Alkohole ist mir unbekannt. Einen Begriff davon können wir aus der Änderung der Leitfähigkeit von alkoholischen Lösungen mit dem Druck gewinnen[1]; eine solche Berechnung ergibt für den Überdruck des Methylalkohols bei 20° den Wert 1100 Atm.

[1]) E. W. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 328 (1910).

Für Wasser ist c zu klein: $8 \cdot 10^{-5}$ bei $\vartheta = 0{\cdot}53$, $6 \cdot 10^{-5}$ bei $\vartheta = 0{\cdot}57$, $4{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ bei $\vartheta = 0{\cdot}61$, $3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ bei $\vartheta = 0{\cdot}66$; dementsprechend vermindert sich seine Reibung bei Druckerhöhung in weitem Gebiete niederer Temperaturen und kleinerer Drucke. Freilich endet das Gebiet sogar bei geringsten äusseren Drucken noch unterhalb $\vartheta = 0{\cdot}53$ [1]); wir sollen aber nicht aus den Augen lassen, dass das c ändernde Zusammenpressen bei den Drucken sich vollzieht, die um mehrere Hunderte oder Tausende Atmosphären unter dem wirklichen (inneren) Drucke des Wassers liegen. Bei so kleinen Drucken soll der Bereich der negativen Koeffizienten der Zähigkeit bis zu hohen Temperaturen erreichen [2]).

Ob der Zuwachs des inneren Druckes eine Folge der durch Dipole erzeugten Elektrostriktion ist oder nicht, können wir nicht beurteilen. Rein formell aber dürfen wir die Analogie der anomalen Flüssigkeiten und Lösungen feststellen: Die beiden Stoffarten verhalten sich im zweiphasigen Systeme flüssig | dampfförmig, als ob sie unter einem kleineren Drucke befindliche normale (reine) Flüssigkeiten wären (van 't Hoffs Theorie der Lösungen), im einphasigen flüssigen Systeme, wie einem grösseren Drucke unterworfene normale (reine) Flüssigkeiten (Tammanns Theorie der Lösungen).

Zusammenfassung.

9. Wenn man die Molekulargewichte der Alkohole normal annimmt, so lassen die Abweichungen derselben von den Regeln Eötvös' und van der Waals schliessen, dass ihre Oberflächenspannung und ihr Dampfdruck anomal klein sind. Die beiden Anomalien können, als Folgen der Existenz einer elektrischen Doppelschicht auf den Oberflächen der Alkohole, erklärt werden; die auf Grund dieser Annahme ausgerechneten Doppelschichten haben die Dicken von gewöhnlicher molekularer Grössenordnung und die Potentialsprünge, die mit den elektroosmotisch ermittelten Potentialdifferenzen übereinstimmen (Tabellen 1—4). Der Zusammenhang der Anomalie mit der Fähigkeit sich bei der Berührung mit einem fremden Körper zu beladen, lässt sich auch qualitativ verfolgen. Es wird auch auf die Beziehung

[1]) G. Tammann, Eigenschaften und innere Kräfte der Lösungen, Leipzig-Hamburg 1907, S. 147, 153.

[2]) Die zweite Flüssigkeit mit einer ungewöhnlich kleinen c, Schwefelkohlenstoff, hat $\frac{RT_c}{p_c v_c} = 3{\cdot}04$ (Battelli) und eine mit dem Druck wachsende Zähigkeit.

zwischen der Anomalie und dem Dipolbau der Molekel hingewiesen und auf die Rolle der Dipolverteilung bei der Erzeugung der Doppelschichten.

Da die Pictet-Troutonsche Konstante durch die Dampfdruckformel der betreffenden Substanz eindeutig bestimmt wird, so werden ihre ungewöhnlichen Werte bei Alkoholen durch die Hypothese zugleich erklärt.

Die anomalen Viskositäten und kritischen Koeffizienten deuten auf einen zu grossen inneren Druck hin, dessen Berechnung glaubwürdige Grössen liefert.

Charlottenburg, Schloss-Strasse 64.

Über Entladungsvorgänge in Gasen bei Anwendung von Teslaströmen.

Von

Herbert Fischer.

(Eingegangen am 1. 12. 22.)

§ 1. Im Jahre 1857 hat W. v. Siemens[1]) zum ersten Male die stille Entladung mit einer dazu notwendigen Apparatur beschrieben. Alsbald wurden zahlreiche Untersuchungen auf diesem Gebiete vorgenommen, da man frühzeitig erkannt hatte, dass mit Hilfe der stillen Entladung in Gasen und sogar in Flüssigkeiten die verschiedensten Reaktionen durchführbar waren.

Bei den anfänglichen Untersuchungen war die Berücksichtigung der chemischen Seite, sei es als Analyse oder als Synthese, der vorherrschende Gedanke. Daher bedeutete es einen neuen Weg, als von Warburg[2]), Ehrlich und Russ[3]) und anderen Forschern darangegangen wurde, die physikalischen Bedingungen der Reaktionen bei der stillen Entladung zu studieren.

Allen genannten Arbeiten ist trotz der Verschiedenheit der verfolgten Ziele die Verwendung von hochgespannten elektrischen Strömen (maximal bis 50000 Volt) bei relativ niedrigen Frequenzen gemeinsam.

Zur Erweiterung der Kenntnisse der Entladungsvorgänge in Gasen erschien es daher wünschenswert, Versuche mit Teslaströmen anzustellen, welche relativ hohe Spannungen haben und vor allem sich durch ausserordentlich hohe Frequenzen auszeichnen[4]).

---

1) Pogg. Ann. **102**, 66 (1857).

2) Ann. d. Physik **13**, 464 (1904); **15**, 606 (1904); **20**, 734 (1906).

3) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 333 (1913).

4) Den hierbei auftretenden Entladungserscheinungen wird im folgenden an keiner Stelle die Bezeichnung „stille Entladung" beigelegt, welche Bezeichnungsweise schon bei Anwendung bisher gebräuchlicher Stromarten ungenau ist.

Es finden sich zwar in der Literatur Stellen, aus denen hervorgeht, dass bereits daran gedacht worden ist, Teslaströme bei der Untersuchung der Entladung in Gasen zu verwenden, jedoch sind nur spärliche Angaben darüber bekannt und vor allem liegen keinerlei quantitative Messungen vor.

§ 2. Aus Zweckmässigkeitsgründen sei vorerst die Versuchsanordnung beschrieben, mit welcher die nachfolgenden Untersuchungen ausgeführt worden sind. Als Stromquelle diente eine Wechselstrommaschine mit einer Periodenzahl von 800 pro Minute und einer Maximalspannung von 150 Volt. Von der Maschine ging der Strom durch einen doppelpoligen Ausschalter. Zur Stromstärkemessung war ein Präzisionsamperemeter mit einem Messbereich von 0 bis 5 Ampere in die Strombahn eingeschaltet. Ein variabler Widerstand diente zur Stromregulierung. Die Stromzuführungsdrähte waren hierauf je an ein Ende der Primärwicklung eines Rhumkorff angelegt. Dieses Induktorium lieferte an der Sekundärseite eine maximale Spannung von rund 25000 Volt. Der bisher beschriebene Stromweg sei der Kürze wegen nur mehr mit I bezeichnet.

Der Stromkreis zwischen den Sekundärklemmen des Induktoriums und den Primärklemmen des Teslatransformators wird aus demselben Grunde mit II und die Strombahn zwischen den Sekundärklemmen des Teslatransformators mit III bezeichnet.

In II lagen Löschfunkenstrecken, Leydener Flaschen und eine variable Selbstinduktion.

Die Platten der verwendeten Löschfunkenstrecken waren aus Kupfer und besassen einen Durchmesser von 8 cm. Zwischen den einzelnen Kupferplatten waren in üblicher Weise Glimmerplatten eingelegt.

Der Wellenmesser wurde mit einem empfindlichen Spiegelamperemeter verbunden, wobei die mit Fernrohr abgelesenen Maximalausschläge des Amperemeters zur Feststellung der Resonanz zwischen dem Stromkreis des Wellenmessers II′ und II dienten. Die Schwingungszahlen von II′ waren bekannt, so dass jederzeit die Wellenlängen der Schwingungen bestimmbar waren.

Die Primärwicklung des Teslatransformators bestand aus 10 Windungen 4 mm dicken isolierten Kupferdrahtes. Dieser Draht war auf der Mantelfläche eines zylindrischen Holzgestelles aufgewickelt, dessen Radius 26 cm betrug.

Die Sekundärwicklung des Transformators war auf einem isoliert stehenden massiven Holzzylinder mit dem Radius 12 cm aufgerollt.

Dieser Draht war ebenfalls aus Kupfer, mit Seidenfaden isoliert und hatte einen Durchmesser von 0·5 mm.

Von der einen Sekundärklemme ging der Strom zu einem Präzisionsamperemeter mit einem Messbereich von 0 bis 150 Milliampere. Dieses Messinstrument konnte mit Hilfe eines geeignet angebrachten Schalters ohne Beeinträchtigung des Stromkreises ein- und ausgeschaltet werden. Ferner lag an dieser Klemme die eine Elektrode des Entladungsrohres. Die zweite Elektrode war mit dem anderen Pol der Sekundärseite des Teslatransformators verbunden.

Parallel zur Sekundärstrombahn des Teslatransformators lag ein Brownsches Elektrometer mit einem Messbereich von 0 bis 1500 Volt.

Da von vornherein nicht zu übersehen war, welche Bauart der Entladungsröhre sich für die Entladung bei Anwendung von Teslaströmen eignen würde, so wurden diesbezüglich Vorversuche ausgeführt.

Findlay[1]) gibt an, dass er bei seinen Versuchen mit Teslaströmen ganz verschieden gebaute Entladungsgefässe für die Entladung in Gasen benutzt hat. Er beschreibt aber nur eine Form genauer und diese erwies sich als nicht besonders praktisch. Da womöglich die Verhältnisse in der Entladungsröhre beobachtet werden sollten, sobald statt der üblichen Stromarten die Sekundärpole eines Teslatransformators angelegt wurden, so war es naheliegend, Entladungsröhren zu verwenden, welche die bei der stillen Entladung gebräuchlichen Dimensionierungen besassen. Versuche ergaben, dass solche Entladungsgefässe aus den verschiedensten Stoffen für die Entladung mit Hilfe von Teslaströmen geeignet waren. Es ist nur wesentlich, zwischen den Schwingungskreisen II und III Resonanz herzustellen; ein Merkmal hierfür ist das Leuchten im Entladungsraum.

Vorversuche haben ergeben, dass die Intensität und die Farbe dieser Leuchterscheinungen andere sind, je nachdem, ob übliche Spannungen oder Teslaströme zur Anwendung gelangen. Hinsichtlich der charakteristischen Leuchterscheinungen bei der Entladung mit Teslaströmen wurden Sauerstoff, Stickstoff, atmosphärische Luft, Wasserstoff und Argon untersucht.

Dabei zeigte Wasserstoff das auffallendste Verhalten. Befindet sich Wasserstoffgas in einer Entladungsröhre von einer Weite von 2 mm und werden z. B. 10000 Volt an die Elektroden angelegt, so zeigt sich alsbald ein gleichmässiges schwaches Leuchten von graubläulicher Farbe. Wird hingegen an dieselbe Röhre Teslaspannung angelegt, so

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 129 (1906).

ist bei ruhendem Wasserstoff ein relativ sehr intensives, ausgesprochen ultramarinblaues Licht zu beobachten. Hat die Entladung eine Zeit lang stattgefunden, so schlägt die blaue Farbe in ein graubläuliches Leuchten um. Dieser Farbenumschlag lässt sich momentan erreichen, wenn das ruhende Gas durch Nachströmenlassen von Wasserstoffgas in Bewegung gesetzt wird.

Für die vorliegende Arbeit haben die Leuchterscheinungen nur insofern Interesse, als sie gezeigt haben, dass in den sonst gebräuchlichen Entladungsröhren bei Verwendung von Teslaströmen das Einsetzen einer Entladung zu erreichen ist.

Zur Untersuchung der Verhältnisse der Ozonbildung bei der Entladung mit Teslaströmen in Sauerstoff bzw. in Luft wurden zuerst Parallelversuche mit einer Wechselspannung (9200 Volt bzw. der Frequenz 800) und mit Teslaströmen durchgeführt..

Das jeweilig verwendete Gas wurde durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und so getrocknet. An dem unteren Teil der Entladungsröhre befand sich ein Schliff, in welchem ein Absorptionsgefäss eingesetzt werden konnte. In diesem Gefäss befand sich eine Kaliumjodidlösung, welche das entstehende Ozon aufnahm. Die Ozonbestimmung wurde dann in üblicher Weise durch Titration mit Natriumthiosulfat ausgeführt.

Die nachfolgenden Tabellen mögen zur Veranschaulichung der Versuchsresultate dienen.

Für die angeführten Versuche wurde eine Entladungsröhre aus Thüringer Glas verwendet. Die Weite des Entladungsraumes betrug 2 mm, die Länge 150 mm.

Tabelle 1 (12)[1].

Versuch	Spannung	Frequenz	Gasart	g O_3 pro cbm
1	9200 Volt	800	O_2	57·6
2	9200 Volt	800	O_2	57.1
3	Teslaströme		O_2	18.4
4	Teslaströme		O_2	18·4

Tabelle 2 (13).

Versuch	Spannung	Frequenz	Gasart	g O_3 pro cbm
1	9200 Volt	800	Luft	19·9
2	9200 Volt	800	Luft	20·1
3	Teslaströme		Luft	7·6

[1]) Diese Ziffer bezieht sich auf die entsprechende Ziffer der Dissertation.

Bei den Versuchen der Tabellen 1 und 2 betrug die Strömungsgeschwindigkeit der verwendeten Gase 60 Liter pro Stunde.

Aus den Tabellen ist zu ersehen, dass bei der Entladung in Sauerstoff und Luft unter Anwendung von Teslaströmen Ozon nachweisbar ist. Die Ozonkonzentrationen bei einer Spannung von 9200 Volt und einer Frequenz von 800 sind durchweg höher als bei den entsprechenden Versuchen mit Teslaströmen. Doch darf einem solchen Vergleich aus mehreren Gründen nur ein orientierender Charakter zugesprochen werden.

Bei der Entladung in Teslaströmen konnten nur geringe Bruchteile des Entladungsraumes des Ozonisators zum Leuchten gebracht werden, währenddem bei 9200 Volt die ganze Röhre mit gleichmässigem Licht erfüllt war. Nun ist aber die Wirksamkeit der Entladung an die leuchtenden Stellen gebunden. Somit wären die erhaltenen Ozonkonzentrationen der Parallelversuche erst dann absolut vergleichbar, wenn es gelungen wäre, in beiden Fällen die ganze Entladungsröhre zum Leuchten zu bringen.

Der qualitative Charakter der beschriebenen Untersuchungen mit Hilfe von Teslaströmen ergibt sich auch fernerhin daraus, dass weder die Spannung noch die Stromdichte, noch die Leistung an der Gasstrecke in der Entladungsröhre messbar sind. Aber nur die Kenntnis dieser Grössen hätte neben der chemischen Analyse einen vollständigen Einblick in die physikalischen Bedingungen des Experimentes gewährt und ein abschliessendes Urteil über den Nutzeffekt der Parallelversuche gestattet.

Bei allen Versuchsreihen waren die Stromstärke und die Spannung des Primärstromes gemessen worden. Diese Grössen wurden aber zur Errechnung der Energiebilanz nicht herangezogen, da bei der geschilderten Versuchsanordnung mit Teslaströmen der Koppelungsgrad für die Energieübertragung von Kreis I auf II bzw. von II auf III wegen der primitiven Anordnung ungünstig gewesen ist. Eine Rechnung mit diesen Grössen hätte daher nur ein verzerrtes Bild der Verhältnisse ergeben.

§ 3. Zur Erhöhung der Genauigkeit der Messresultate für die weiteren Versuche über die Ozonbildung bei der Entladung mittels Teslaströmen erschien es ratsam, die Konzentration des Ozons möglichst hoch zu halten. Für diesen Zweck erwies sich eine entsprechende Änderung der Plattenzahl der Funkenstrecke im Kreise II als geeignet.

Es standen zwei Löschfunkenstrecken zur Verfügung. Die eine

besass 5 und die andere 7 Platten. Alle Platten hatten den gleichen Durchmesser von 8 cm und bestanden aus gleichem Material.

Bei einer Änderung der Anzahl der eingeschalteten Platten zeigte sich bei Beibehaltung aller sonstigen Versuchsbedingungen, dass sich die leuchtenden Flächen der Entladungsröhre änderten. Mit wachsender Plattenzahl wurden die leuchtenden Flächen immer umfangreicher. Bei Anwendung von 5 Platten leuchtete ungefähr $^1/_5$ der Entladungsröhre, währenddem bei Hintereinanderschaltung der beiden Funkenstrecken (also bei Verwendung von 12 Platten), über die Hälfte des Entladungsraumes ein deutliches Licht aufwies. Das Maximum der Sendeenergie und damit des Leuchtens konnte deswegen nicht erreicht werden, weil nur die beiden Funkenstrecken zur Verfügung standen.

Bei einem Wechsel der Anzahl der Funkenstrecke ändert sich auch die Wellenlänge der erregten Schwingungen. Da von vornherein nicht zu übersehen war, inwieweit eine solche Veränderung der Wellenlänge die Ozonkonzentration zu beeinflussen vermag, so war es notwendig, bei geänderter Einschaltung der Funkenstrecken die Wellenlänge genau zu messen.

Die Versuche haben ergeben, dass bei einem Wechsel von 5 zu 12 Platten nur eine relativ geringfügige Änderung in der Wellenlänge bedingt worden ist, nämlich maximal 16%. Vergleichsversuche haben ergeben, dass eine ungefähr 20%ige Änderung der Wellenlänge des Schwingungskreises die Ozonkonzentration nicht wesentlich beeinflusst. Hingegen steigt die Ozonkonzentration bei Einschaltung von 12 statt 5 Platten um ungefähr 430%. Daraus ergibt sich, dass der Einfluss der Wellenlänge auf die Ozonkonzentration bei Abänderung der Sendeenergie durch Änderung der Plattenzahl praktisch vernachlässigt werden kann.

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind auch die Werte für die Stromstärke an der Sekundärseite des Teslatransformators aufgenommen. Diese Zahlen geben ein Kriterium für einen Vergleich mit der Entladung bei Anwendung von bisher üblichen Spannungen und Frequenzen. Die Stromstärken bei Anlegung von Teslaströmen sind bei vollkommener Belastung der Apparatur um zwei Zehnerpotenzen höher als bei Anwendung niederfrequenter Wechselströme.

Die Werte für die Ozonkonzentration steigen ganz deutlich mit wachsender Plattenzahl, d. h. mit zunehmender Sendenergie. Dabei ergibt sich, dass die angegebenen Schwankungen in der Teslastromstärke keinen erheblichen Einfluss auf die Ozonkonzentration besitzen.

Tabelle 3 (16).

Versuch	Amp. prim.	Amp. sek.	Wellenlänge in m	Zahl der Glimmerplatten	g O_3 pro cbm	Anmerkung
1	1·95	0·066	325	4	2·06	
2	1·95	0·066			1·68	
3	1·9	0·056	340	7	4·50	
4	2·0	0·056			5·0	
5	2·6	0·080	375	12	8·1	7 + 5 hintereinander
6	2·6	0·082			8·1	

Die Erhöhung der Ozonkonzentration bei der Entladung mit Teslaströmen geht also bei dem Energieverbrauch parallel und ergibt offenbar mit wachsender Leistung dauernd zunehmende Ausbeuten. Die Möglichkeit zu weiterer Steigerung der Ozonbildung mit Hilfe der Teslaentladung ist auf Grund dieses Befundes vorhanden und lässt eingehendere Spezialforschungen lohnend erscheinen.

§ 4. Zum weiteren Studium der Ozonbildung bei der Entladung mit Hilfe von Teslaströmen wurden Ozonisatoren mit auswechselbarer Innenelektrode verwendet. Dadurch konnte auf einfache Weise die Weite des Entladungsraumes geändert werden.

Die Ausmasse der für diese Versuche in Verwendung stehenden Ozonisatoren waren die folgenden:

Die gemeinsame Aussenelektrode hatte einen inneren Durchmesser von 20·7 mm. Diese zylindrische Elektrode besass oben zwei Ansätze zur Gaszuführung. Unten war ein Rohr mit einem Schliff angeschmolzen; in letzterem konnten Absorptionsgefässe mit Schliffansatz eingesetzt werden. Die Höhe der beschriebenen Aussenelektrode betrug 15 cm und sie konnte mittels eines Gummistopfens in eine Glashülse eingefügt werden.

Es standen drei Innenelektroden in Verwendung. Die erste hatte einen äusseren Durchmesser von 13·7 mm; die zweite von 9·7 mm und die dritte von 3·7 mm.

Jede dieser Elektroden war an dem einen Ende geschlossen und an dem anderen Ende offen. An dem offenen Teil dieser Hohlzylinder war ein konisch gedrehter Hartgummiring angebracht, der einen vollständig dichten Abschluss des Entladungsraumes gewährleistete und gleichzeitig die Innenelektrode gut zentriert hielt. Da stets mit strömenden Gasen gearbeitet wurde, so war ein chemischer Angriff der Hartgummischeibe nicht zu befürchten.

Die gemeinsame Aussenelektrode und die verschieden dimensionierten Innenelektroden waren aus Thüringerglas.

Als Gas wurde atmosphärische Luft verwendet, welche vor dem Eintritt in den Entladungsraum zwecks Entfeuchtung durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure hindurchstrich. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 60 Liter pro Stunde.

Ausser der bereits bei den Versuchen der vorigen Tabelle gemessenen Stromstärke im Kreise III wurde diesmal auch die effektive Spannung gemessen, und zwar schwankte ihr Betrag bei Benutzung der verschiedenen Innenelektroden zwischen 500 und 1100 Volt.

Die nachfolgende Tabelle 4 dient zur Wiedergabe der Messresultate.

Tabelle 4 (17).

Versuch	Amp. prim.	Amp. sek.	Effekt. Sek.-Spannung in Volt	e in mm	g O_3 pro cbm
1	2·4	0·09	500	3·5	10·6
2	2·4	0·09			9·98
3	3·0	0·076	900	5·5	0·81
4	2·9	0·077			0·68
5	2·7	0·068	1100	8·5	0·08

Mit wachsendem Elektrodenabstand findet demnach ein ungemein rascher Rückgang der Ozonkonzentration statt.

Allerdings würde die Kurve erst einwandfrei werden, wenn es möglich wäre, bei verschiedener Weite des Entladungsraumes immer dieselbe Energie durch die Gasstrecke hindurchgehen lassen zu können.

§ 5. Um den Zusammenhang zwischen der Strömungsgeschwindigkeit und der Ozonkonzentration bei der Entladung mit Hilfe von Teslaströmen zu untersuchen, wurde Sauerstoffgas in einem Glasozonisator der Entladung ausgesetzt.

Der verwendete Ozonisator war aus Thüringer Glas, 15 cm hoch und die Weite seines Entladungsraumes betrug 2 mm.

Das Ergebnis der Messungen lässt sich aus der Tabelle 5 entnehmen, wobei zu bemerken ist, dass die Resultate dieser Messreihen als praktisch frei von Versuchsfehlern zu gelten haben.

Mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit fällt die Ozonkonzentration demnach in ganz erheblicher Weise. Dieses Versuchsergebnis entspricht den Untersuchungen, welche von verschiedenen Forschern

Tabelle 5 (18).

Versuch	Geschwindigkeit in Litern pro Stunde	g O_3 pro cbm
1	30	22·4
2	60	18·4
3	120	10·9

für die Entladung bei Anwendung gewöhnlicher Wechselspannungen gefunden worden sind.

§ 6. Zur Untersuchung der Frage, inwieweit das Elektrodenmaterial bei der Entladung mit Hilfe von Teslaströmen die Ozonbildung zu beeinflussen vermag, seien Versuche mit Ozonisatoren aus Thüringer Glas bzw. aus verschiedenen Metallen angeführt.

Interessante Versuche mit Quarzglas werden in ausführlicher Weise an anderer Stelle beschrieben.

Thüringer Glas erwies sich grundsätzlich nur dann als vorteilhaft, wenn die Versuchsdauer 3 bis 4 Minuten nicht überschritt. Nach dieser Zeit führt die Entladung mit Teslaströmen eine derartige Erwärmung der Elektroden herbei, dass die Flüssigkeit der inneren Elektrode z. B. angesäuertes Wasser, lebhaft zu sieden beginnt. Eine Kühlung lässt sich praktisch nur mit einer relativ komplizierten Apparatur ausführen, da zumindest eine Seite des Ozonisators Hochspannung haben muss. Eine Kühlung mit schnellströmendem Gas, wie sie z. B. bei der stillen Entladung mittels der üblichen Stromart bei einer Versuchsdauer von 3 bis 4 Minuten ziemlich einfach erreicht werden kann, ist in dem Falle der Anwendung von Teslaströmen völlig unzureichend.

Als Metallozonisatoren wurden Messing- und Aluminiumelektroden benutzt, wobei natürlich immer nur die eine Elektrode aus Metall bestand.

Sowohl die Messing- als auch die Aluminiumelektroden waren als auswechselbare Innenelektroden mit gemeinsamer Aussenelektrode aus Thüringer Glas ausgebildet.

Die Messingelektroden erwiesen sich als ungeeignet, da nur ganz geringe Ozonkonzentrationen auftraten.

Hingegen waren die Ozonkonzentrationen bei Verwendung der Aluminiumozonisatoren bei entsprechenden Versuchsbedingungen annähernd dieselben, wie sie bei den Ozonisatoren aus Thüringer Glas gemessen worden waren.

§ 8. Das Vorhandensein von Ozon in Sauerstoff-Stickstoffgemischen bei der Entladung mit Teslaströmen ergibt sich aus bisher beschriebenen Untersuchungen. Neben der Ozonbestimmung kommt aber noch der Nachweis und die quantitative Ermittlung der Stickoxyde in Frage.

Für diese Experimente wurde unter Beibehaltung der in § 2 beschriebenen Versuchsanordnung ein Aluminiumozonisator genommen, an dessen unteren Schliff eine Absorptionsflasche angeschlossen war und an diese konnte wieder mit Hilfe eines Schliffes ein System von drei starr miteinander verbundenen Absorptionsflaschen angeschlossen werden.

Die Weite des Entladungsraumes betrug 1·8 mm.

Der Metallozonisator wurde mit Hilfe eines Gummistopfens in eine Glashülse eingefügt, die ihrerseits in ein isoliert aufgestelltes Holzgestell gebracht wurde.

Jeder der folgenden Versuche dauerte durchschnittlich $^3/_4$ Stunde. Daher musste für eine ausreichende Kühlung gesorgt werden. Diese wurde so bewerkstelligt, dass der Raum zwischen Glashülse und Aussenelektrode mit Hilfe zweier zweckmässig angebrachter Glasröhren beständigen Zu- und Abfluss von Wasserleitungswasser hatte. Durch die beschriebene Kühlung erhielt der Kreis III Kontakt mit der Erde. Spezialversuche hatten aber ergeben, dass unter sonst gleichen Bedingungen dieser Umstand keinen messbaren Einfluss auf die Ozon- bzw. Stickoxydebildung auszuüben vermochte. Da übrigens während sämtlicher folgenden Untersuchungen der Kreis III geerdet blieb, so war dadurch keine Fehlerquelle zu befürchten.

Über der Innenelektrode war ein Tropftrichter mit Ätherfüllung angebracht. Das untere Ende dieses Trichters befand sich ungefähr 3 cm über dem oberen Rande der Aluminiumelektrode. Während der Entladung wurde mittels einfacher Regulierung des Tropfhahnes ein ständiges Zutropfen des Äthers in den Innenraum der Aluminiumelektrode bewerkstelligt. Die Verdampfung des Äthers bot für das Aluminium eine ausreichende Kühlung.

Da bisher keine Untersuchungen über die Entstehung von nitrosen Gasen in Sauerstoff-Stickstoffgemischen bei der Entladung mit Teslaströmen vorliegen, so musste zuerst der qualitative Nachweis von Stickoxydgasen versucht werden.

Aus Zweckmässigkeitsgründen wurde zuerst Luft untersucht.

Von nitrosen Gasen kamen vor allem Salpeter- und Salpetrigsäureanhydrid in Frage.

Zum Nachweis von Salpetersäure bzw. Salpetrigsäureanhydrid wurde Diphenylamin bzw. Sulfanilsäure mit α-Naphthylamin verwandt.

In das als erstes an den Aluminiumozonisator anschliessbare Absorptionsgefäss wurde destilliertes Wasser gegeben. Hierauf wurde strömende Luft der Entladung mit Hilfe von Teslaströmen ausgesetzt. Nach 5, 10, 15, 30 und 45 Minuten wurden aus dem Absorptionsgefäss einige Kubikzentimeter Flüssigkeit entnommen und in verschiedenen Probiergläschen auf Salpeter- und Salpetrigsäureanhydrid untersucht.

Bei den nach 5, 10 und 15 Minuten entnommenen Proben konnte keine Salpetersäure nachgewiesen werden. Jedoch in der nach 30 und vor allem in der nach 45 Minuten entnommenen Flüssigkeitsmenge konnte bei vorsichtigem Zugiessen des Reagenzes deutlich die Bildung eines blauen Ringes beobachtet werden. Allerdings trat diese Reaktion nicht sofort ein, sondern war erst 2 Minuten nach Zusammenbringen der beiden Flüssigkeiten scharf wahrnehmbar.

Salpetrige Säure konnte nicht nachgewiesen werden. Jedoch besagt dies noch nicht, dass sie überhaupt nicht entstanden sein sollte. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass nach wesentlicher Ausdehnung der Versuchsdauer wohl auch salpetrige Säure gefunden worden wäre. Allerdings bleibt noch zu bedenken, dass das stets vorhandene Ozon auf das Salpetrigsäureanhydrid oxydierend wirken muss, so dass schon aus diesem Grunde unter den beschriebenen Versuchsbedingungen salpetrige Säure schwer nachzuweisen sein wird.

Nunmehr kam es darauf an, N_2O_5 und O_3 quantitativ nebeneinander zu bestimmen. Die Lösung dieser Aufgabe ist in der Literatur mehrfach behandelt. Bereits Houzeau[1]) und Brodie[2]) sprechen davon. Ausführlicher wird die quantitative Bestimmung eines Gemisches von nitrosen Gasen und von Ozon an mehreren Stellen von Warburg[3]) beschrieben. Dieser Forscher absorbiert die nitrosen Gase entweder in destilliertem Wasser oder in Lauge und bestimmt sie dann nach irgendeiner der gebräuchlichen Methoden. Hierbei weist er darauf hin, dass durch eine mit Wasser oder Lauge beschickte Vorlage immer gewisse Fehler für die Ozonbestimmung auftreten. Ausserdem untersucht Warburg die Frage der Nachbläuung bei der Titration einer Kaliumjodidlösung, in welcher durch Ozon bzw. durch nitrose Gase Jod ausgeschieden worden ist. Er findet, dass bei Einschaltung einer

[1]) Ann. Chim. Phys. (4) **22**, 150 (1870).
[2]) Phil. Trans. **162**, 450 (1872).
[3]) Ann. d. Physik **17**, 21 (1905).

Kaliumpermanganatlösung keine Nachbläuung eintritt und somit das Ende der Titration scharf beobachtbar bleibt.

Ferner haben Ehrlich und Russ[1]) Stickoxyde und Ozon titrimetrisch nebeneinander bestimmt. Für die Absorption der nitrosen Gase benutzten sie $^1/_5$, $^1/_{10}$ und $^1/_{20}$ normale Kalilauge.

Für die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden die nitrosen Gase in norm. $^1/_{20}$ Kalilauge und für die letzten Untersuchungsreihen in ganz reinem Wasser aufgefangen.

Die norm. $^1/_{20}$ Kalilauge wurde mit norm. $^1/_{10}$ Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. Die in dem reinen Wasser als Säure aufgenommenen Gase wurden mit norm. $^1/_{20}$ Kalilauge titriert, wobei wieder Phenolphthalein für das Anzeigen des Neutralisationspunktes benutzt wurde.

Um die Abhängigkeit der Ozonbildung und der Entstehung der nitrosen Gase von der Zusammensetzung der Sauerstoff-Stickstoffgemische zu studieren, wurden Versuchsreihen mit drei verschiedenen Mischungsverhältnissen der beiden Gase ausgeführt. Zuerst wurde atmosphärische Luft in den Aluminiumozonisator geleitet. Hierauf wurde ein Gasgemisch mit gleichen Volumina an Sauerstoff und Stickstoff der Entladung mit Teslaströmen ausgesetzt. Schliesslich wurde das Mischungsverhältnis von Sauerstoff und Stickstoff wie 80 zu 20 hergestellt und in den Ozonisator eingeleitet.

Die beiden letzten Gasmischungen wurden in einem Gasometer nach geeigneter Entnahme der einzelnen Gase aus Stahlbomben in das entsprechende Mischungsverhältnis gebracht.

Bevor die Gase in den Entladungsraum einströmten, mussten sie durch Waschflaschen hindurch, welche der Reihe nach mit Kalilauge, Kaliumpermanganat, konzentrierter Schwefelsäure und nochmals konzentrierter Schwefelsäure gefüllt waren. Die Vorschaltung der Kalilauge geschah, um das Kohlendioxyd zurückzuhalten. Die Kaliumpermanganatlösung hatte den Zweck, oxydable Bestandteile zu entfernen und so vor allem die Nachbläuung bei der Titration des ausgeschiedenen Jodes zu verhindern. Die zweimalige Nachwaschung der Gase mit konzentrierter Schwefelsäure diente der Reinigung und Trocknung.

Das jeweils durch den Ozonisator gegangene Gasvolumen und die Strömungsgeschwindigkeit wurden mit Hilfe eines Gasmessers oder eines Rotameters gemessen. Die Gasmessinstrumente waren nach den Absorptionsgefässen in den Gasweg eingeschaltet.

---

[1]) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien. Math. naturw. Kl. IIb, 713 (1911).

In dem Absorptionssystem mit den drei starr verbundenen Glasgefässen befand sich zwecks Absorption des Ozons eine Kaliumjodidlösung. Das hier ausgeschiedene Jod wurde in bekannter Weise mit norm. $^1/_{10}$ bzw. norm. $^1/_{100}$ Natriumthiosulfat titriert.

In der Tabelle 6 sind die Versuchsresultate über die quantitative Ozon- und Salpetersäurebestimmung bei der Entladung in Sauerstoff-Stickstoffgemischen unter Anwendung von Teslaströmen angegeben. Bei allen hier angeführten Versuchen betrug die Strömungsgeschwindigkeit 12 Liter pro Stunde.

Tabelle 6 (21).

Versuch	Amp. prim.	Amp. sek.	Effekt. Sek.-Spannung in Volt	O_2/N_2	g O_3 pro cbm	g HNO_3 pro cbm abs. in norm. $^1/_{20}$ KOH
1	2·3	0·078		21/79	3·6	0·0022
2	2·3	0·080			3·4	0·0023
3	2·6	0·080		50/50	6·00	0·0031
4	2·7	0·078	450		6·02	0·0030
5	2·8	0·066			10·3	—
6	2·9	0·064		80/20	11·7	0·0026
7	2·9	0·070			11·6	0·0026

Wie zu erwarten war, steigt die Ozonkonzentration mit wachsendem Sauerstoffgehalt der verwendeten Gasgemische.

Hingegen besitzt die Salpetersäurekonzentration bei wechselndem Sauerstoff bzw. Stickstoffgehalt ein deutliches Maximum. Dieses findet sich bei den vorliegenden Versuchen bei einem gleichprozentigen Sauerstoff-Stickstoffgemisch. Doch dürfte ein solches Maximum höchstwahrscheinlich noch von anderen Faktoren als bloss von der Gaszusammensetzung abhängig sein.

Die Zahlenwerte der Tabelle 6 lassen deutlich erkennen, dass die Ozonkonzentration gegenüber der Salpetersäurekonzentration ganz erheblich überwiegt. Das zur Oxydierung der nitrosen Gase eventuell verbrauchte Ozon konnte daher nur innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegen. Somit konnte durch die oxydative Wirkung des Ozons auf die nitrosen Gase keinesfalls eine zu niedrige Ozonmessung gemacht worden sein.

Hingegen war es möglich, dass die mit Kalilauge beschickte Vorlage bzw. eine mit H_2O beschickte Vorlage eine teilweise Ozonersetzung bedingten. Zur Untersuchung dieser eventuellen Fehlerquelle für die Ozonbestimmung wurden weitere zwei Versuchsreihen ausgeführt.

Vorerst wurden in das erste Absorptionsgefäss bei Beibehaltung sämtlicher anderen Versuchsbedingungen statt der vorher verwendeten 80 ccm norm. $^1/_{20}$ Kalilauge dasselbe Volumen an reinem Wasser gegeben. In das zweite Absorptionssystem wurde, wie schon vorher, Kaliumjodidlösung eingebracht.

Tabelle 7 (22).

Versuch	Amp. prim.	Amp. sek.	Gas	g O_3 pro cbm	HNO_3 pro cbm (abs. in H_2O)
1	2·2	0·076	Luft	4·6	0·00229
2	2·2	0·078		4·16	—

Aus der Tabelle 7 ergibt sich, dass die bei den vorherigen Versuchen verwendete Kalilauge einen Ozonzerfall verursacht, welcher mit 30% in Rechnung zu ziehen ist.

Hingegen zeigen die Werte der Tabelle 6 und der Tabelle 7 hinsichtlich der Salpetersäurebestimmung eine vorzügliche Übereinstimmung. Dieses Ergebnis beweist, dass norm. $^1/_{20}$ Kalilauge und reines Wasser für die Absorption der nitrosen Gase bei Verwendung der beschriebenen Versuchsanordnung gleich gut geeignet sind.

Um die Werte für die Ozonbestimmung einer weiteren Kontrolle bezüglich des Einflusses von H_2O zu unterziehen, wurde bei einem neuerlichen Versuch die ozonisierte Luft direkt in Kaliumjodidlösung eingeleitet.

Über die letztgenannte Untersuchung gibt die Tabelle 8 Aufschluss.

Tabelle 8 (23).

Versuch	Amp. prim.	Amp. sek.	Gas	g O_3 pro cbm
1	2·2	0·076	Luft	4·4

Aus einem Vergleich der Tabellen 7 und 8 ist zu ersehen, dass die Werte für die Ozonbestimmung bei der angegebenen Versuchsanordnung durch Vorlegen einer 80 ccm Wasser fassenden Vorlage nicht geändert werden. Fernerhin ergibt die Gegenüberstellung der beiden letztgenannten Tabellen, dass die Ozonbestimmung innerhalb der Versuchsfehlergrenze keine Schwankungen aufweist, gleichgültig ob die entstandene Salpetersäure in der Kaliumjodidlösung mit auf-

genommen wird oder nicht. Dieses Ergebnis war wohl schon aus der Tabelle 6 bei Berücksichtigung der Ozon- bzw. Salpetersäurekonzentrationen zu ersehen, bedurfte aber noch der direkten experimentellen Bestätigung.

Bei den im letzten Paragraphen beschriebenen Versuchen wurden verschieden zusammengesetzte Gase benutzt. Aus diesem Grunde wurde als Kontrolle der jeweilig eingestellten Resonanz bei allen Versuchen die Wellenlänge der Schwingungen des Teslakreises gemessen. Wie übereinstimmende Versuche gezeigt haben, betrug in allen genannten Fällen die Wellenlänge 370 m.

§ 9. Schliesslich wurde noch festgestellt, in welcher Weise die Stickoxydebildung bei der Entladung in Luft unter Anwendung von Teslaströmen von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt.

Die Versuchsanordnung war bei diesem Versuche dieselbe wie sie im vorhergehenden Paragraphen beschrieben worden ist. Es stand also der Aluminiumozonisator in Verwendung.

Tabelle 9 (24).

Versuch	Gasart	Geschwindigkeit in Litern pro Std.	$g \cdot 10^{-4}$ HNO_3 pro cbm
1	Luft	4	64·4
2			64·8
3		12	23·4
4			24·2

Die vorstehende Tabelle lässt erkennen, dass die Salpetersäurekonzentration bei der Entladung in Luft mittels Teslaströmen sehr stark von der Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst wird.

§ 10. In der vorliegenden Abhandlung wird vorerst eine Versuchsanordnung angegeben, mit deren Hilfe in verschiedenen Gasen Entladungen unter Benutzung von Teslaströmen ausgeführt werden können. Hierbei wird beschrieben, auf welche Weise charakteristische elektrische Grössen an dem Sekundärkreis zur Messung gelangen können.

Mit Hilfe dieser Apparatur wurden nachfolgende Versuchsresultate gefunden:

1. Sauerstoff, atmosphärische Luft, Stickstoff, Wasserstoff und Argon ergaben in der Entladungsröhre charakteristische Leuchterscheinungen. Als besonders bemerkenswert wurden die Farbunterschiede bei der Entladung in Wasserstoff gefunden.

2. Parallelversuche mit Sauerstoff und Luft ergaben bei Anlegen eines niederfrequenten Stromes von 9200 Volt und bei Anwendung von Teslaströmen in allen Fällen Ozon.

3. Die Ozonkonzentration steigt mit wachsender Sendeenergie annähernd porportional. Daher scheint die Möglichkeit zu bestehen, die Ausbeute bei weiterer Vermehrung der Plattenzahl noch zu verbessern.

4. Mit weiter werdendem Elektrodenabstand nimmt die Ozonkonzentration sehr schnell ab.

5. Die Ozonkonzentration wächst mit kleiner werdender Strömungsgeschwindigkeit und umgekehrt.

6. Glasozonisatoren und Aluminiumozonisatoren von gleicher Dimensionierung ergeben unter sonst gleichen Versuchsbedingungen annähernd dieselben Werte für die entsprechenden Ozonkonzentrationen.

7. Ozonisatoren mit einer Messingelektrode liefern pro Liter ausserordentlich kleine Ozonmengen.

8. Bei der Entladung mittels Teslaströmen tritt eine sehr starke Erwärmung der Elektroden ein. Deshalb ist eine Kühlung notwendig, welche besonders einfach an Aluminiumozonisatoren ausführbar ist.

9. Salpetersäureanhydrid ist in geringen Mengen nachweisbar.

Salpetrigsäureanhydrid konnte unter denselben Bedingungen bei der Entladung in Luft mit Hilfe von Teslaströmen nicht gefunden werden.

10. In Sauerstoff-Stickstoff-Gasgemischen wächst die Ozonkonzentration mit steigendem Sauerstoffgehalt.

11. Für die Konzentration der nitrosen Gase besteht bei der Entladung in Sauerstoff-Stickstoffgemischen unter Anwendung von Teslaströmen ein Maximum, welches in erster Linie von der Gaszusammensetzung abhängt.

12. Die Konzentration der nitrosen Gase wächst schnell mit fallender Strömungsgeschwindigkeit und umgekehrt. Dieses Verhalten ist der Ozonbildung in den entsprechenden Fällen analog.

Auch an dieser Stelle will ich nicht verabsäumen, Herrn Geh. Reg.-Rat Dr. K. A. Hofmann, Herrn Prof. Dr. K. Herrmann und Herrn Assistenten Dr. H. Cassel für die wertvollen Ratschläge meinen Dank auszusprechen.

Charlottenburg, Technische Hochschule.

Die elektrische Leitfähigkeit einiger Gold-Eisen-Legierungen (als Beispiel für das elektrische Verhalten begrenzter Mischkristallreihen).

Von

W. Guertler und A. Schulze.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 12. 22.)

Die vorliegende Untersuchung hat den Zweck, die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen mit begrenzter Mischbarkeit, insbesondere die Gültigkeit des Gesetzes von Matthiessen zu untersuchen. Dieses besagt, dass für gewisse Legierungen das Verhältnis der tatsächlich beobachteten Leitfähigkeit zu dem nach der Mischungsregel berechenbaren Betrage sich ebenso verhält wie der tatsächlich beobachtete Temperaturkoeffizient zu seinem nach der Mischungsregel berechenbaren Betrage.

Sehr angenähert war das Gesetz an einer Reihe der verschiedensten Legierungen durch die Messungen mehrerer Forscher bestätigt gefunden worden[1]). Durch die von Matthiessen selbst gegebene Form erleidet jedoch das Gesetz Einschränkungen, welche der inneren Begründung entbehren. Es war von ihm gegeben worden in der Form:

$$\frac{\varkappa_m}{\varkappa} = \frac{P_m}{P}.$$

Der Index m soll dabei wie allgemein in dieser Untersuchung bezeichnen, dass die betreffenden Werte als die nach der „idealen" Mischungsformel berechneten zu verstehen sind. P war die prozen-

[1]) W. Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chemie 54, 58 (1907).

tische Abnahme des Widerstandes durch Erniedrigung der Temperatur von 100° auf 0°, definiert durch die Gleichung:

$$\frac{P}{100} = \frac{W_{100} - W_0}{W_{100}}$$

oder

$$P \cdot 10^{-4} = \frac{1}{W_{100}} \frac{W_{100} - W_0}{100 - 0}.$$

Hierin muss nun die Wahl der Temperaturen von 100° und 0° als eine willkürliche erscheinen, für die jegliche innere Begründung fehlt. Es ist vielmehr zu erwarten, dass das Gesetz seine Gültigkeit behalten muss, wenn beliebige andere Temperaturintervalle demselben zugrunde gelegt werden.

Ersetzt man daher das Temperaturintervall von 0° bis 100° durch das beliebige Δt und ebenso die Differenz der entsprechenden Widerstände durch ΔW, so gelangt man zu der allgemeinen Form:

$$P \cdot 10^{-4} = \frac{1}{W} \frac{\Delta W}{\Delta t}$$

oder, beim Übergang zur Infinitesimalrechnung, indem man auch zugleich $P \cdot 10^{-4}$ durch Π ersetzt:

$$\Pi = \frac{1}{W} \frac{dW}{dt}.$$

Durch diesen Ausdruck möge also im folgenden der von Matthiessen gegebene P ersetzt werden. Matthiessens Proportionalitätsgesetz erhält so die Form:

$$\frac{\Pi_m}{\Pi} = \frac{\frac{1}{W_m} \frac{dW}{dt}}{\frac{1}{W} \frac{dW}{dt}} = \frac{W}{W_m}.$$

Durch Umformung des Matthiessenschen Gesetzes folgt ohne weiteres:

Der absolute Betrag der Zunahme des Widerstandes durch Erhöhung der Temperatur von 0° auf 100° ist unabhängig von der bei Gegenwart von Mischkristallen eintretenden Widerstandserhöhung, besitzt vielmehr den gleichen Betrag, der sich aus den analogen Zunahmen des Widerstandes der beiden reinen Komponenten im gleichen Temperaturintervall nach der Mischungsregel berechnen lässt. Es ist also

$$\frac{dW_m}{dt} = \frac{dW}{dt}.$$

Das heisst: Die Neigung der Tangente an die Kurven des Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur muss also entsprechend dem Mengenanteil der beiden Komponenten in der Legierung einen kontinuierlichen Übergang zwischen den beiden reinen Komponenten zeigen.

Um die hier angegebene Erweiterung des von Matthiessen gegebenen Gesetzes genau quantitativ nachzuprüfen, wurden reines Eisen und seine Legierungen mit 1, 3, 5, 10, 20 und 40% Gold einer ausführlichen Untersuchung unterzogen. Diese Wahl wurde deshalb getroffen, um zwei Metalle zu haben, deren elektrische Eigenschaften keinerlei Ähnlichkeit miteinander zeigen, um die Möglichkeit auszuschliessen, etwa in dem sich ergebenden positiven Resultat ganz oder teilweise nur die zufällige Folge des ähnlichen Verhaltens der beiden Ausgangsmetalle zu sehen. Das Eisen besitzt als magnetisches Metall einen starken quadratischen Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes, deshalb beträgt auch die prozentische Abnahme der Leitfähigkeit im Intervall von 0° bis 100° bei diesem Metall 51%, während sie für die meisten anderen Metalle, so auch für Gold 29·0 beträgt. Bei Gold ist die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur nahezu linear. Ausserdem beträgt der spezifische Widerstand des Eisens das etwa 5fache von dem des Goldes.

Die Gold-Eisenlegierungen bestehen nach der Untersuchung von Isaac und Tammann[1]) bis zu einem Gehalt von etwa 20% Gold aus homogenen Mischkristallen; darüber hinaus liegen Gemenge der eisenreichen gesättigten Mischkristalle mit goldreichen vor[2]).

Es bedarf nun eines Hinweises auf eine Vorsicht, die bei Vorhandensein einer Lücke zwischen den Mischkristallreihen bei der Anwendung des Gesetzes Matthiessens zu beobachten ist. In diesem Falle werden nämlich P_m und $\varkappa_m$ nicht einfach gegeben durch die gerade Verbindungslinie zwischen den Werten der reinen Komponenten. Hat man beispielsweise zwei Metalle A und B, ersteres etwa regulär kristallisierend, letzteres hexagonal, von denen A eine begrenzte Menge

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 53, 281 (1907).

[2]) Leider liessen sich nicht sämtliche Gold-Eisenlegierungen zu der Untersuchung heranziehen. Bei einem Goldgehalt von > 40 bis < 80% sind die Legierungen zu spröde, um in Drähte ausgezogen werden zu können. Die indirekten Methoden, welche sämtlich auf dem Energieverbrauch durch induzierte Wirbelströme im zu untersuchenden Metall fundiert sind, liessen sich bei diesen Legierungen wegen ihrer Magnetisierbarkeit nicht verwerten. In den goldreichen Legierungen wird die Einfachheit der Erscheinungen durch starke Verschiebungen der Gleichgewichtslagen zwischen den kristallisierten Phasen gestört. So blieben nur die oben erwähnten eisenreichen Legierungen übrig.

B in kristallinischer Lösung aufzunehmen vermag und umgekehrt, dann ist das reguläre in *A* gelöste *B*, das selbständig in freier Form nicht realisierbar ist, durchaus nicht identisch mit dem in freier Form bekannten hexagonalen *B* und umgekehrt. Es ist von vornherein nicht zu erwarten, dass beide Formen die gleiche Leitfähigkeit und den gleichen Temperaturkoeffizienten besitzen sollten. Fig. 1 illustriert die Verhältnisse bei begrenzter Mischbarkeit im kristallisierten Zustande. Auf der horizontalen Konzentrationsachse bezeichnen *A* und *B* die beiden reinen Metalle, *a* und *b* die Konzentrationen der gesättigten Mischkristalle. In den Intervallen *Aa* und *Bb* liegen also homogene Mischkristalle, im Intervall *ab* Gemenge vor. Die Vertikalachse gibt die Leitfähigkeiten. Die reinen Metalle im freien Zustande besitzen die Leitfähigkeitswerte $\varkappa_a$ und $\varkappa_b$, in der selbständig nicht realisierbaren Form jedoch die Werte $\varkappa_a'$ und $\varkappa_b'$, dann bewegen sich die $\varkappa_m$-Werte von *A* aus auf der Geraden $\varkappa_a\ \varkappa_b'$, von *B* aus auf der Geraden $\varkappa_b\ \varkappa_a'$.

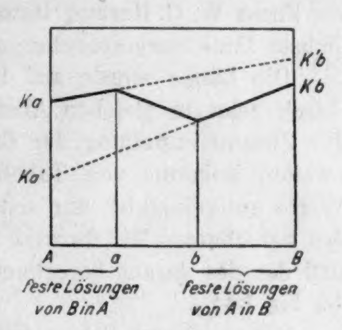


Fig. 1.

Beim Überschreiten der Sättigungskonzentration werden die Werte unrealisierbar, was in der Fig. 1 durch Strichelung der Linien angedeutet ist. Zwischen den Konzentrationen *a* und *b* der gesättigten Mischkristalle bewegt sich $\varkappa_m$ auf der geraden Verbindungslinie der zugehörigen beiden $\varkappa$-Werte.

So entsteht eine gebrochene Gerade für $\varkappa_m$. Eine ganz analoge Gerade ist auch für P_m vorauszusetzen, wenn hier auch im allgemeinen die Knicke weit weniger scharf hervortreten werden, da ja doch die *P*-Werte bei den reinen Metallen weit weniger voneinander abweichen als ihre Leitfähigkeiten. Direkt ergibt sich dann aber auch, dass in derselben Weise auch $\frac{P_m}{\varkappa_m}$ und der daraus gewonnene Ausdruck $(W_{100} - W_0)_m$ und weiter $\frac{dW}{dt}$ in Abhängigkeit von der Konzentration ebenso durch drei geradlinige Stücke darstellbar sein müssen, und endlich ebenso auch die tatsächlich beobachteten Werte

$$\frac{P}{\varkappa},\quad W_{100} - W_0,\quad \frac{dW}{dt},$$

welche den ersteren gleich sein sollen. Dieses war im voraus zu betonen.

Die Legierungen wurden in Form von Drähten, und zwar von etwa 0·3 mm Durchmesser und 1 m Länge verwendet. Das teils recht schwierige Ausziehen derselben besorgte mit grosser Zuvorkommenheit die Firma W. C. Heräus, Hanau, wofür auch an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen sei.

Die Länge wurde auf 1 mm genau gemessen, der Querschnitt durch zehn in gleichen Abständen ausgeführte Messungen bestimmt. Die Zusammenstellung der Einzelmessungen des Querschnittes in der zweiten Kolumne von Tabelle 1 zeigt, dass die Abweichungen der Werte untereinander nur selten 0·010 erreichten, wodurch der Fehler des berechneten Mittelwertes (dritte Kolumne) sich zu 0·001 mm ergibt und der des daraus berechneten Querschnittes zu 0·001 qmm, das sind 1·3 bis 1·4 %.

Neben diesem Fehler fallen die Genauigkeitsgrenzen der Längenbestimmung, ferner die Temperatur- und Widerstandsmessung, welch letztere mit Hilfe einer gewöhnlichen Wheatestoneschen Brücke mit Spiegelgalvanometer ausgeführt wurde, nicht ins Gewicht, so dass also die absoluten Widerstands- (und Leitfähigkeits-)beträge eine Genauigkeit auf 1·3 bis 1·4 % beanspruchen.

Für die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten kommen die absoluten Beträge des Widerstandes nicht in Frage. Hier fallen die bei der Messung der Dimensionen der Drähte gemachten Fehler heraus und nur die Genauigkeit der einzelnen Versuchsablesungen kommt in Betracht.

Die Temperaturmessung erstreckte sich auf das Temperaturgebiet von 0° bis 200°. Es wurden mehrmals hintereinander Kurven bei steigender Temperatur, dann bei fallender aufgenommen. Deckten sie sich nicht völlig, so wurden die früheren Messungen verworfen, weil angenommen wurde, dass der ursprüngliche Zustand der Drähte noch nicht völlig stabil war und erst beim Anlassen im Ölbade in den stabilen überging. Die schliesslich erreichte Konstanz war stets derart, dass die bei fallender Temperatur aufgenommenen einzelnen Beobachtungen nicht stärker von der berechneten Mittelkurve abwichen, als die bei steigender aufgenommenen[1]).

---

[1]) Über die Temperaturbestimmung ist nun folgendes zu sagen: Die Drähte befanden sich auf ein Glasrohr aufgespult in einem grossen Ölbad, für dessen gleichmässige Temperatur ein kräftiger Rührer sorgte. Das Ölbad wurde abwechselnd geheizt und abgekühlt. Zur Ausführung der Messungen bei steigender Temperatur wurde jedesmal

Tabelle 1.

Legierung	$2r$ gemessene Werte		$2r$ Mittelwert	$r^2\pi$	l
100% *Fe*	0·305	0·305	0·307	0·0740	1·000
	0·310	0·305			
	0·310	0·300			
	0·305	0·305			
	0·310	0·315			
99% *Fe* 1% *Au*	0·300	0·305	0·306	0·0736	1·000
	0·305	0·305			
	0·305	0·310			
	0·300	0·310			
	0·305	0·315			
97% *Fe* 3% *Au*	0·300	0·305	0·306	0·0736	1·000
	0·315	0·305			
	0·305	0·300			
	0·300	0·310			
	0·315	0·305			
95% *Fe* 5% *Au*	0·310	0·305	0·3075	0·0742	1·000
	0·305	0·305			
	0·305	0·305			
	0·305	0·315			
	0·305	0·315			
90% *Fe* 10% *Au*	0·310	0·305	0·308	0·0744	1·000
	0·310	0·310			
	0·310	0·300			
	0·310	0·305			
	0·310	0·310			
80% *Fe* 20% *Au*	0·310	0·315	0·318	0·0794	1·000
	0·320	0·320			
	0·320	0·320			
	0·315	0·320			
	0·320	0·320			
60% *Fe* 40% *Au*	0·325	0·325	0·326	0·0835	0·680
	0·325	0·325			
	0·325	0·325			
	0·330	0·325			
	0·330	0·325			

Die sich ergebenden Messresultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Dort finden sich die Temperaturen, die gemessenen Widerstandswerte und die daraus unter Berücksichtigung der Länge und Dicke der Drähte berechneten spezifischen Widerstandswerte W_s zu-

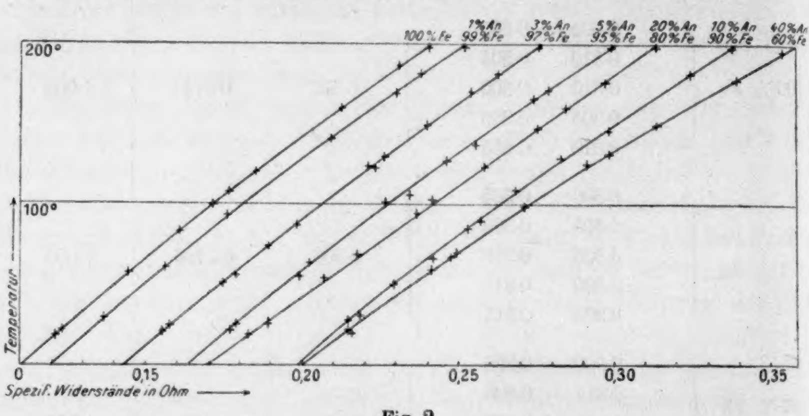


Fig. 2.

sammengestellt. Die letzteren sind in Fig. 2 als Kreuzchen eingetragen. Aus denselben wurden dann mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate unter Zugrundelegung der Formel:

$$W = W_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$$

die Werte W_0, α und β berechnet. Dieselben sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Die gemäss diesen Werten konstruierten Kurven sind in

---

die Heizung abgestellt und der Widerstand in dem Augenblick gemessen, wo die Temperatur einen Moment konstant blieb, um dann wieder langsam zu fallen. Da diesem Maximum der Temperatur, das etwa 30 bis 120 Sekunden anhielt, auch zugleich ein solches des Widerstandes entsprach, konnte die Umkehrung direkt am Galvanometer scharf verfolgt werden. — Es darf wohl angenommen werden, dass so die Temperatur im ganzen Troge, besonders auch infolge des heftigen Rührens, gleichmässig war. Bei den während der Abkühlungen gemachten Messungen wurde eine kurze Temperaturkonstanz nicht herbeigeführt. Die Temperatur des Ölbades fiel im Laufe von 4 Stunden von 200° auf Zimmertemperatur. Da auch die bei fallender und die bei steigender Temperatur erhaltenen Kurven (wenn die Legierung genügend angelassen war) einander völlig deckten, darf wohl angenommen werden, dass die am Thermometer abgelesenen Temperaturen denen des gesamten Drahtes in der Tat entsprachen. Die Temperaturen wurden auf 0·5° abgelesen. Die Fehler der bei weitem genaueren Galvanometerablesungen fielen daneben nicht ins Gewicht. Daher beanspruchen die Konstanten α und β in der schliesslich nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Schlussgleichung:

$$W = W_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$$

eine Genauigkeit von 0·2%.

Tabelle 2.

t	W	W_s
Eisen		
18	1·638	0·1212
57	1·956	0·1447
83	2·173	0·1608
121	2·507	0·1855
160	2·878	0·2129
199	3·258	0·2409
187	3·127	0·2314
104	2·389	0·1769
21	1·665	0·1231
99% *Fe*, 1% *Au*		
60	2·125	0·1566
93	2·395	0·1764
140·5	2·845	0·2094
170	3·130	0·2305
199	3·435	0·2529
181	3·240	0·2385
29	1·852	0·1364
97% *Fe*, 3% *Au*		
55	2·430	0·1790
87	2·695	0·1985
130	3·080	0·2267
149·5	3·265	0·2404
181	3·575	0·2633
198	3·760	0·2767
170	3·460	0·2547
124	3·005	0·2213
20	2·110	0·1554
51	2·370	0·1745
74	2·570	0·1892
123	3·035	0·2237
24	2·140	0·1576
95% *Fe*, 5% *Au*		
22·5	2·410	0·1789
138·5	3·449	0·2560
171	3·761	0·2792
226·5	4·350	0·3227
210	4·176	0·3100
64	2·730	0·2026
57·5	2·685	0·1993
101	3·055	0·2267
128·5	3·325	0·2467
166·5	3·700	0·2746
198	4·030	0·2993
22	2·385	0·1770

t	W	W_s
90% *Fe*, 10% *Au*		
66	3·250	0·2420
89·5	3·465	0·2573
146	4·005	0·2982
199	4·540	0·3380
182	4·360	0·3247
164	4·165	0·3102
129	3·800	0·2831
109	3·615	0·2688
27	2·882	0·2146
50	3·080	0·2294
85	3·400	0·2531
80% *Fe*, 20% *Au*		
25·5	2·366	0·1879
68·5	2·738	0·2173
104	3·038	0·2409
147	3·450	0·2739
196	3·250	0·3137
176	3·715	0·2950
161	3·565	0·2830
20	2·295	0·1823
56	2·595	0·2060
97	2·955	0·2344
125	3·220	0·2557
60% *Fe*, 40% *Au*		
67	2·020	0·2480
20	1·757	0·2159
86·5	2·225	0·2732
138·5	2·498	0·3065
197·5	2·910	0·3574
177·5	2·765	0·3396
159·5	2·615	0·3212
125	2·372	0·2914
69·5	2·030	0·2494
59	1·966	0·2416
99	2·210	0·2716
131	2·430	0·2983
149	2·555	0·3139
195	2·890	0·3550
30	1·780	0·2186
22	1·745	0·2144

Fig. 2 eingezeichnet. Die beobachteten Werte schliessen sich denselben vollkommen an. Die Kurven sind mit Ausnahme der einen, die sich auf die Legierung mit 40% Gold bezieht, vollkommen parallel, so dass danach in Übereinstimmung mit der mikrographischen Untersuchung von Isaac und Tammann (loc. cit.) angenommen werden muss, dass die 20%ige Legierung noch innerhalb der Mischkristallreihe oder zum wenigsten ihrer Grenzkonzentration sehr nahe liegen muss. Schärfer tritt das Vorhandensein der vollkommenen Parallelität aus der Berechnung der Differentialquotienten des Widerstandes nach der Temperatur hervor. Die Differentiation ergibt:

$$\frac{dW}{dt} = W_0 \alpha \left(1 + \frac{2\beta}{\alpha} t\right)$$

oder nach Einführung einfacherer Bezeichnungen:

$$\frac{dW}{dt} = A(1 + Bt).$$

Die Werte der Konstanten A und B sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Die Werte zeigen in der Tat bis auf die der 40%igen Legierung einen stetigen Verlauf; damit ist für den vorgesetzten Fall die vorgenommene Verallgemeinerung der Matthiessenschen Regel als berechtigt erwiesen.

Tabelle 3.

% Au	W_0	α	β	A	B
0	0·110	0·0053	0·0000034	0·00058	0·00128
1	0·119	0·0049	0·0000034	0·00058	0·00139
3	0·143	0·0041	0·0000030	0·00059	0·00146
5	0·163	0·0036	0·0000031	0·00059	0·00172
10	0·197	$0{\cdot}0030_5$	0·0000028	0·00060	0·00184
20	0·170	0·0036	0·0000035	0·00061	0·00194
40	0·200	0·0033	0·0000033	0·00066	0·00200

In Tabelle 4 sind die Widerstände bei den verschiedenen Temperaturen 0°, 50°, 100°, 150° und 200° angegeben.

Tabelle 4.

% Au	W_0	W_{50}	W_{100}	W_{150}	W_{200}	$W_{100} - W_0$	P
0	0·110	0·140	0·172	0·206	0·241	0·062	$0{\cdot}0036_0$
1	0·119	0·150	$0{\cdot}181_5$	0·216	0·252	0·063	$0{\cdot}0034_7$
3	0·143	0·174	0·206	0·241	0·277	0·063	$0{\cdot}0030_8$
5	0·163	0·194	0·227	0·263	0·301	0·064	$0{\cdot}0028_2$
10	0·197	0·229	0·263	0·300	0·339	0·066	$0{\cdot}0025_1$
20	0·170	0·202	0·237	0·275	0·316	0·067	$0{\cdot}0028_8$
40	0·200	0·235	0·273	0·314	$0{\cdot}358_4$	0·073	$0{\cdot}0026_7$

In einer weiteren Kolumne der Tabelle 4 sind auch gemäss der alten Berechnungsform Matthiessens die Differenzen $W_{100} - W_0$ zum Vergleich zusammengestellt. Auch sie zeigen gemäss der Forderung der Theorie einen stetigen Verlauf.

Endlich sind auch noch die P-Werte nach Matthiessens Rechnungsweise berechnet und, soweit sie in das homogene Zustandsfeld mit 0—20% Gold hineinfallen, in Fig. 3 zusammengestellt. Die Kurve zeigt die bekannte Gestalt mit dem steilen Abfall vom reinen Ausgangsmetall aus. Die statt des Ausdrucks P hier eingeführte Grösse Π geht für $t = 0$ über in α. Die Kurve der α-Werte ist in Fig. 3 eingezeichnet und zeigt sich der P-Kurve ganz ähnlich geformt. Ebenfalls einen ganz ähnlichen, wenn auch weit flacheren Verlauf zeigt β, so dass ersichtlich ist, dass Π für alle Temperaturen immer wieder eine Kurvenform erhalten wird, die der α-Kurve sehr nahe liegt.

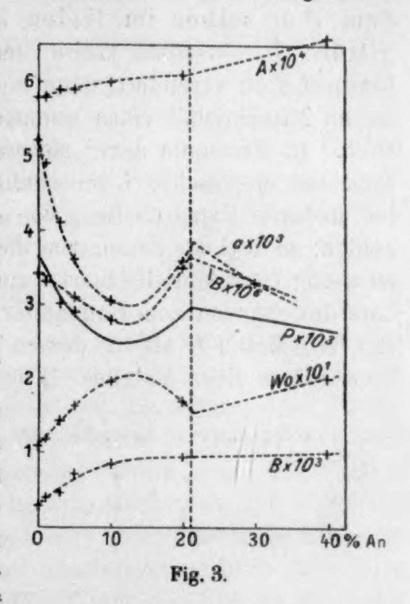


Fig. 3.

Der Differentialquotient $\frac{dW}{dt}$ erhält für $t = 0$ den Betrag A. Die graphische Darstellung der Werte A in Fig. 3 zeigt, dass sie in der Tat in linearer Abhängigkeit von der Konzentration anwachsen, ja sogar nahezu konstant sind. Bei anderen Temperaturen tritt zur Grösse A das Glied Bt hinzu. Die Kurve der B-Werte in Fig. 3 zeigt, dass in der Tat auch diese in linearer Abhängigkeit von der Konzentration wachsen, dass also der gesamte Ausdruck für alle Temperaturen seine lineare Abhängigkeit von der Konzentration (innerhalb eines Zustandsfeldes) beibehält.

Somit bestätigen also die an den Gold-Eisenlegierungen ausgeführten Messungen die Zulässigkeit der anfangs gegebenen Erweiterung des Matthiessenschen Gesetzes; die gegebenen Gesetzmässigkeiten sind nicht auf das bestimmte Temperaturintervall von 100° beschränkt, sondern sind gültig für jede beliebige Temperatur.

Das Matthiessensche Gesetz lässt sich daher am besten geben in der Form:

Innerhalb eines bestimmten Zustandsfeldes wächst in den binären Legierungsreihen der Differentialquotient des Widerstandes nach der Temperatur porportional der Volumkonzentration der Komponenten.

Dabei muss nur — wie eingangs geschildert — das als Zusatz vom Ausgangsmetall im Mischkristall aufgenommene zweite Metall nicht mit dessen in freiem Zustande eigentümlicher Form identifizieren. Es hat im Raumgitter des ersten Metalles völlig andere elektrische Konstanten als in dem ihm selber im freien Zustande zukommenden Raumgitter. In derselben Weise sind ja auch z. B. seine magnetischen Eigenschaften verändert, denn ein an sich ferromagnetisches Element ist im Mischkristall eines unmagnetischen Elementes auch unmagnetisch. In Harmonie damit stehen z. B. auch die von Tammann erforschten chemischen Eigenschaften der Mischkristalle und wenn wir bei anderen Eigenschaften, wie der Dichte, dergleichen nicht beobachten, so liegt das daran, dass diese Eigenschaften überhaupt entweder zu wenig charakteristisch oder zu unübersichtlich sind. Dass unmittelbare Beziehungen zum Raumgitter bestehen, das anders sein muss für das freie Metall *B* als für dessen Atome innerhalb eines andersartigen Raumgitters eines Metalles *A*, liegt auf der Hand.

Charlottenburg, November 1922.

Beiträge zur Konstitution der Hydrate.

I. Mitteilung: Zur Systematik der Hydrate salzartiger Verbindungen.

Von

Max E. Lembert.

(Eingegangen am 6. 12. 22.)

Einleitung.

Dem Problem der Hydrate als Solvate in wässeriger Lösung wird augenblicklich lebhaftes Interesse gewidmet[1]). Übereinstimmend finden zahlreiche Forscher aus den verschiedensten Anzeichen, dass die gelösten Elektrolyte, vielleicht sogar alle gelösten Stoffe eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel eingehen, die im Falle des Wassers als Hydratation bezeichnet wird. In dem besonders gut studierten Falle gelöster Ionen scheint sich nicht eine stöchiometrisch definierte Anzahl von Wassermolekeln pro Ion anzulagern, sondern hier wird neuerdings die Hydratation ausdrücklich[2]) als die Bildung einer bis mehrerer Schichten von Wassermolekeln um jedes Ion beschrieben. Ihre Anzahl schwankt in Abhängigkeit vom physikalischen Zustand der Lösung (Temperatur, Druck, Verdünnung) und von den Eigenschaften der Ionen (Ladung, Radius, Struktur), sowie von dem Einfluss anderer anwesender Ionen.

Dem allen gegenüber ist die Frage nach dem Wesen der definierten Verbindungen zwischen Wassermolekeln und Stoffen, ins-

---

[1]) Siehe die ausgezeichnete Zusammenstellung der Literatur über dieses Problem von R. Fricke, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 161 (1922) sowie von N. Dhar, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 57 (1914).

[2]) Vgl. hierzu R. Lorenz, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 424 (1920); K. Fajans, Naturwiss. **9**, 729 (1921); G. Ciamician, Naturwiss. **9**, 993 (1921).

besondere von festen Hydraten der Salze, Säuren und Basen stark zurückgetreten und hat eigentlich seit Werners klassischer Arbeit über die Beziehung zwischen Ammoniakaten und Hydraten[1]) keinen grundsätzlichen Fortschritt erfahren. Und während wir über Wesen und Struktur der Ammoniakate bereits weitgehend Aufschluss erhalten haben, ist das so ungleich wichtigere und reichere Gebiet dieser „Hydrate im engeren Sinn“ noch weit von einer umfassenden Systematik, geschweige denn von speziellen Kenntnissen über ihre Konstitution entfernt. Schuld daran ist wohl vor allem eben jener fast verwirrende Reichtum an hydratischen Verbindungen, mit mannigfach abgestuften Eigenschaften, die sich jeder Klassifikation widersetzten.

Sicherlich hat man es aber bei festen Hydraten mit wohldefinierten Additionsprodukten von Wassermolekeln zu tun, deren Formeln leicht bestimmbar sind. Gelingt es, ihre Konstitution aufzuklären, so müssen auch die scheinbaren Gegensätze zwischen festen und gelösten Hydraten fallen und die bisher ziemlich getrennten Arbeitsgebiete sich vereinigen. Die letzten Fortschritte in der Erforschung der Lösungshydrate und die sich klärenden Vorstellungen vom Aufbau der kristallisierten Materie ermutigen mich, die festen Hydrate einer gründlichen und systematischen Betrachtung wert zu erachten. Angesichts der erdrückenden Fülle von ungeklärten, leider oft auch unsicheren experimentellen Ergebnissen scheint es zunächst nötig, das Gebiet mit dem Netz einer Systematik zu überziehen, die vorerst nur den Wert einer ordnenden Arbeitshypothese besitzen soll. Die vorliegende Arbeit versucht, mit den einfachsten möglichen Grundannahmen das heute wahrscheinlichste Prinzip der Konstitution fester Hydrate zu entwickeln.

Allgemeine Theorie.

I.

Für gasförmige und flüssig gelöste Stoffe besitzen wir seit langem Kenntnis von den Beziehungen der Molekeln zueinander, von der Molekulargrösse. Für den festen Zustand hat erst die Interferenz der Röntgenstrahlen den Weg gebahnt, auf dem die Lagerung der Atome zueinander erschlossen werden kann. Aus allen bisher aufgeklärten Fällen salzartig gebauter Verbindungen geht eindeutig hervor, dass im Kristallgitter der Verband der Atome zum Molekül aufgelöst ist zu einer höheren Symmetrie, in der jedes Atom bzw. Atomion,

[1]) A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie 3, 267 (1892).

jede Atomgruppe bzw. Radikalion[1]) zu mehreren Vertretern der Gegenkomponente in gleichberechtigter Beziehung steht, z. B. im Kochsalzkristall ein *Na*-Ion mit 6 *Cl*-Ionen, und umgekehrt ein *Cl*-Ion mit 6*Na*-Ionen. Wir dürfen somit nicht einmal schematisch mehr von Molekeln fester Stoffe, von Molekulargewichten usw. sprechen, sondern müssen mit Pfeiffer[2]) die Kristalle als Molekülverbindungen extrem hoher Ordnung betrachten

Angesichts solcher Vorstellungen bleibt die übliche Schreibweise für feste Hydrate AK, nH_2O (worin A und K beliebige Anionen und Kationen bezeichnen) für ihre Konstitution nicht nur nichtssagend, sondern sie wird völlig sinnlos. Denn wenn keine Molekeln mehr bestehen, so kann auch das Hydratwasser nicht mehr dem Molekül als Ganzem zuerkannt werden, sondern muss seinen Bestandteilen zugeordnet werden.

Dass das Hydratwasser in den Aufbau kristallisierender Stoffe nicht nur als unwesentlicher Begleiter, sondern als wesentlicher Baustein in der gesetzmässigen Anordnung des Kristallgebäudes, d. h. als Verstärker der Kristallisationskraft eintritt, wurde schon früh erkannt und kommt in der Bezeichnung „Kristallwasser" sinnfällig zum Ausdruck. Besonders fest gebundenes Wasser galt geradezu als integrierender Bestandteil des ganzen Gefüges und wurde bis vor kurzem noch mit der besonderen Bezeichnung „Konstitutionswasser" unterschieden. Heute wissen wir, dass das gute Kristallisationsvermögen wasserhaltiger Stoffe weniger von diesem Wasser, als von der hohen Löslichkeit dieser Stoffe und der damit verbundenen Neigung zur Übersättigung abhängt. Die genannten Bezeichnungen haben indes das Suchen nach dem Wesen der Wasserbindung eher abgelenkt als gerichtet, denn die Frage nach der Natur dieser Bindung und der Stelle, an der sie ansetzte, blieb zunächst unbestimmt.

Die einzige umfassende Theorie der Hydrate, die wir besitzen[3]), rührt von A. Werner (loc. cit.) her. Nachdem er die Theorie der Metallsalzammoniakate begründet hatte, zeigte er, dass man formal zu Metallsalzhydraten gelangt, wenn man sämtliche NH_3-Molekel durch OH_2-Molekel substituiert. Als entscheidende Stütze konnten er, seine Mitarbeiter und Weggenossen in der Komplexchemie nicht nur die

---

[1]) A. Reis, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 412 (1921).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **92**, 376 (1915); **97**, 161 (1916); siehe auch **112**, 81 (1920).

[3]) Die von L. Rosenstiehl aufgestellte ist inzwischen als irrig erledigt [Compt. rend. **152**, 598 (1911)].

Ersetzbarkeit einzelner NH_3-Molekel durch eine OH_2-Molekel, sondern sogar die Existenz fast lückenloser Übergangsreihen zwischen Metallsalzammoniakaten und -hydraten aufdecken, wie z. B.:

$$\left[Cr(NH_3)_6\right]X_3,\quad \left[Cr{(NH_3)_5 \atop (OH_2)}\right]X_3,\quad \left[Cr{(NH_3)_4 \atop (OH_2)_2}\right]X_3,$$

$$\left[Cr{(NH_3)_3 \atop (OH_2)_3}\right]X_3,\quad \left[Cr{(NH_3)_2 \atop (OH_2)_4}\right]X_3,\quad \left[Cr(OH_2)_6\right]X_3.$$

Hierdurch war für das Wasser, wie für das Ammoniak, als Stelle der Bindung das jeweilige Metallatom, und als Wesen derselben eine koordinative Absättigung dieses (als Zentrum wirkenden) Elementaratoms mit Neutralteilen, also ohne Änderung des Valenzzahlwertes gekennzeichnet.

In seiner bekannten Arbeit über „Molekülbildung als Frage des Atombaues“ zeigte dann Kossel[1]) in voller Übereinstimmung mit Werners Koordinationslehre, dass auch die Bildung von Hydraten, als Verbindungen höherer Ordnung, auf die Wirksamkeit polarer elektrostatischer Kräfte zurückzuführen sei, die zwischen dem positiven Ladungsträger (Metallion) und dem negativen (Sauerstoffion) des Wassermoleküls Anziehung bewirken, nach dem allgemeinen Schema:

$$HOH \quad + \quad Me^{\cdot} \quad = \quad (H_2OMe)^{\cdot}.$$

Und in neuerer Zeit ist durch Erkennung der Dipolnatur des Wassermoleküls[2]) dieses Vorhandensein von Affinitätsresten an dem elektrisch neutralen Wassermolekül erklärt, und durch Konstruktion von Wassermolekülmodellen[3]) versuchsweise auch strukturell begründet worden, wodurch die ganze Koordinationslehre der Hydrate eine wesentliche Vertiefung erfahren hat.

II.

Wenn somit die Hydrate salzartiger fester Stoffe als Komplexverbindungen aufzufassen sind, die durch die Wirkung elektrostatischer

---

1) Ann. d. Physik **49**, 229 (1916); Naturwiss. **7**, 339 (1919).

2) P. Debye, Physik. Zeitschr. **13**, 97 (1912); vgl. A. Reis, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 507 (1920).

3) D. Vorländer, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 504 (1920); K. Fajans und Herzfeld, Naturw., loc. cit.

Kräfte der Ionen auf Wassermoleküle entstehen, so kann man der Frage nach der Konstitution der Hydrate dadurch näherkommen, dass man eine Zuordnung der Wassermoleküle zu Kation und Anion vornimmt, die möglichen Zahlenwerte bestimmt und auf eine gegenseitige Beeinflussung der Ionen Rücksicht nimmt.

Hierbei ist zuerst die Vorfrage zu beantworten, welche Zahlen von angelagerten Wassermolekeln überhaupt möglich sind. Gibt es eine obere Grenze, und gibt es zwischen ihr und Null alle möglichen Werte?

Von einer Art Hydrate sei bei unserer Betrachtung abgesehen: von den nicht ganzzahligen. Gewiss beanspruchen gerade sie besonderes Interesse. Dass sie sicherlich „komplex“ sind, d. h., dass mehrere „Moleküle“ des Hydratbildners beteiligt und in besonders verwickelter Weise mit Wasser verbunden sind, dürfte an sich noch nicht zu einer Ausschaltung berechtigen, da ja nach dem oben Entwickelten alle wasserhaltigen und auch alle anderen Kristalle an sich schon „komplex“ sind. Vielmehr seien die nicht ganzzahligen Hydrate, die sicher noch recht bedeutsame Aufschlüsse über das Wesen derartiger Komplexe werden liefern können, lediglich zur Vereinfachung der Betrachtung als verhältnismässig seltene Sonderfälle zurückgestellt.

Die Zahl, die über die direkte Bindung von Addenden an ein Zentrum Aufschluss erteilt, heisst bekanntlich nach Werner Koordinationszahl (im folgenden durch Kz. abgekürzt geschrieben); die, welche die obere Grenze von Addenden bestimmt, die maximale Kz. Letztere gilt nach der Koordinationslehre dann als erreicht, wenn das Zentralatom in bezug auf die angelagerten Elemente, Moleküle oder Atomgruppen „gesättigt“ ist, d. h. keine weiteren Atome usw. in direkter Bindung anzulagern vermag, sei es nun durch Haupt- oder Nebenvalenzen.

Diese maximale Kz. ist im allgemeinen charakteristisch und konstant für das als Zentrum wirkende Elementaratom wie auch für die Addenden. Für erstere hat sie in überwiegender Mehrheit der Fälle den Wert 6, daneben kommen noch die Zahlenwerte 4 ($\overset{II}{Cu}$, $\overset{II}{Pt}$, $\overset{III}{Au}$, $\overset{II}{Be}$, C, N) und gelegentlich auch 3 ($\overset{I}{Cu}$, $\overset{I}{Ag}$, $\overset{I}{Tl}$) vor[1]. Die Addenden sind in der Regel koordinativ einwertig; mehrwertig sind nur grössere Moleküle und Radikalionen, niemals Atome, z. B. Äthylendiamin, Acetylaceton, Oxalation u. a.

[1] Über höhere Kz. vgl. unten Kapitel VII.

Die Konstanz ist für Glieder beider Gruppen bemerkenswert, wenn auch nicht streng unabhängig von der chemischen Natur der anderen Komponente. Die Valenzzahl spielt, wie Kossel[1]) zeigte, insofern herein, als eine höhere Ladung das elektrostatische Anziehungsvermögen und damit auch das Koordinationsvermögen erhöhen kann[2]).

Seit langer Zeit kennt man eine Abhängigkeit der maximalen Kz. vom Atomvolumen[3]), besser von dem Grössenverhältnis der angelagerten zu den anlagernden Bestandteilen. So ist es bekannt, dass die Elemente der ersten Horizontalreihe des periodischen Systems die maximale Kz. 4 haben[4]), während die übrigen Elemente von Natrium ab fast durchweg die Kz. 6 betätigen. Ferner seien als Beispiele aufgeführt die Halogenide des koordinativ 4- und 6-wertigen Schwefels, der nur mit dem kleinsten Halogenatom Fluor ein SF_6, aber kein SCl_6 oder gar ein SBr_6 zu bilden vermag, analog OsF_8, aber nur $OsCl_4$, oder die entsprechenden Halogenide des Phosphors, die Ephraim in seinem neuen Buche[5]) als ein besonders schönes Beispiel dafür bezeichnet, „dass die Anlagerung an ein Zentralatom um so schwieriger erfolgt, je grösser das Volumen der anzulagernden Teile ist".

Endlich spielt noch bei Elektrolyten das Grössenverhältnis zwischen Anion und Kation mit herein, worauf besonders Ephraim und Mitarbeiter[6]) hinwiesen, die bei Salzen mit kleinem Kation und möglichst grossem Anion durchweg Kationenammoniakate erhielten, deren NH_3-Gehalt die sonst für diese Kationen konstant beobachtete Zahl 6 wesentlich überschritt.

Diese Tatsachen ermöglichen es, den Begriff der Kz., die schon früher als „Raumzahl" aufgefasst worden ist[7]), an dem Begriff der maximalen Kz. etwas schärfer zu fassen. Ohne jede weitere Voraussetzung über Koordinationskräfte, als die Wirksamkeit elektrostatischer

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Auf gewisse Unterschiede des Koordinationsvermögens bei elektropositiver und elektronegativer Betätigung desselben Zentralatoms hat ebenfalls Kossel hingewiesen (loc. cit., S. 287).

[3]) Vgl. z. B. Hansen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **79**, 322 (1913); Ephraim, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 513 (1913).

[4]) Einzige mögliche Ausnahme Bor in den Heteropolysäuren, 6(?).

[5]) Lehrb. d. anorg. Chemie, 1. Aufl., 1922, S. 591.

[6]) Ephraim, Ber. d. d. chem. Ges. **51**, 644 (1918); mit Moser, Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 549 (1920); vgl. auch W. Biltz, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 376 (1920).

[7]) A. Werner, Neuere Anschauungen, 3. Aufl., S. 59; R. Weinland, Einf. in die Komplexverb., S. 34.

Anziehungskräfte zwischen den — in erster Annäherung kugelförmig gedachten — Komponenten, kann das Zentralion dann als gesättigt betrachtet werden, wenn es von den entgegengesetzt geladenen, angelagerten Atomen (Atomionen) der Addenden räumlich so umgeben ist, dass kein weiteres Atom (Ion) mehr an dasselbe unmittelbar herantreten kann, wenn es also allseitig von seinen Addenden umhüllt ist. Wahrscheinlich werden diese Addenden — die wir für die Betrachtung reiner Hydrate als untereinander gleich gross und gleich geladen ansetzen können — abstossende Kräfte aufeinander ausüben und deshalb keine dichte Packung erlauben; aber aus demselben Grunde werden sie auch die Annäherung (Einzwängung) weiterer Addenden der gleichen Art an die Wirkungssphäre des Zentralatoms verhindern und eben jene exklusive Schutzwehr darstellen, die sich in der konstanten maximalen Kz. augenfällig kundgibt.

Die Bindung weiterer Addenden in einer zweiten Sphäre oder Hülle muss entsprechend den stark geschwächten elektrostatischen Bindungskräften, die nach dem Coulombschen Gesetz mit dem Quadrate der Entfernung[1]) abnehmen, von denen der ersten Sphäre scharf geschieden sein, sowohl der Grössenordnung als auch dem Wesen dieser Bindung nach, und kann daher für unsere Betrachtungen an dieser Stelle ausscheiden (vgl. Kapitel IV a, S. 113, und im Anhang).

Qualitativ lässt sich also zusammenfassen, dass die maximale Kz. jene untere Grenzzahl von Addenden bezeichnet, die imstande sind, ein Zentrum räumlich vollständig zu umhüllen[2]).

---

[1]) Für Addenden mit Dipolcharakter gelten etwas andere Grössenordnungen der Momente; vgl. Magnus, Physik. Zeitschr. **23**, 241 (1922).

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Magnus [Zeitschr. f. anorg. Chemie **124**, 289 (1922)] über Komplexverbindungen, in welcher Kossels Überlegungen durch quantitative Berechnung der Bildungsenergien von Komplexen erweitert werden. Die im Kapitel III meiner Arbeit angestellten sterischen Betrachtungen werden von Magnus in ähnlicher Weise durchgeführt und energetisch ausgewertet, wodurch er die Wahrscheinlichkeit bestimmter Kzz. berechnen kann. Das Auftreten niedriger Kzz. bei kleinen Zentralatomen vermag er durch Einführung der „energetischen Hinderung" zu erklären. Letztere wird freilich gerade für Hydrate als neutrale Addenden unbedeutend. Und gerade für diesen unseren Sonderfall haften auch der Energieberechnung viele Voraussetzungen und Unsicherheiten an, die mich von ihrer Durchführung abschreckten. Wir kennen weder das Dipolmoment des Wassers, noch die Absolutwerte der Raumbeanspruchung der Ionen genau genug, und endlich spielt sicher der Einfluss der Anionen und der ganzen Ladungsverteilung im Kristallgitter stark mit herein; all dies lässt sich rechnerisch kaum erfassen. Der Verf.

III.

Bei nicht zu ungleichem Verhältnis zwischen den Radien des addierenden und der addierten Atome scheint zunächst jede beliebige ganze Zahl als Kz. möglich. Da jedoch erfahrungsgemäss nur wenige ganze Zahlen mit überwiegender Häufigkeit auftreten, so muss ein auswählendes Prinzip vorhanden sein, das dieselben regelt. Die ausgesprochene Seltenheit der Kzz. 5, 7, 9, 10, 11, deren Existenz z. T. überhaupt noch unsicher ist[1]), scheint mir nun den Schluss nahezulegen, dass hier Symmetriefragen entscheidend mitsprechen. Es sind offenbar nur solche Zahlenwerte möglich, die eine räumlich symmetrische Lagerung der Addenden um das Zentralatom, eine für alle (gleichartigen) Addenden gleichberechtigte Lage im Raume ermöglichen. Zwar könnten auch 5, 7 usw. Addenden so um ein Zentrum gelagert werden, dass ihre Mittelpunkte gleiche Abstände von dem des Zentralatoms besässen, aber nicht so, dass sie auch untereinander gleiche Abstände inne hielten[2]).

Unter der beschränkenden Annahme streng symmetrischer Anordnung vermindert sich die Anzahl möglicher Kz. auf nur 7 Fälle. Man findet diese durch Lösen der geometrischen Aufgabe, wieviele Kugeln von variablem, aber unter sich gleichem Radius r_n um eine Zentralkugel vom Radius $R = 1$ so umschrieben werden können, dass sie sich und die Zentralkugel berühren. Dies hat Hüttig[3]) behandelt, ohne allerdings Näheres über koordinative Packung und speziell über Symmetrie dieser Packung zu äussern. Ohne Kenntnis seiner Notiz hatte ich, mit mathematischer Hilfe meines Kollegen Herrn Dr. Wellstein, dieselben zahlenmässigen Ergebnisse erhalten, die wegen der daraus zu ziehenden Folgerungen hier kurz zusammengefasst werden mögen:

Die 7 Fälle, in denen n Kugeln um eine zentrale Kugel umschrieben werden können, ergeben die Werte

$$n = 2 \quad 3 \quad 4 \quad 6 \quad 8 \quad 12 \quad \text{und} \quad 20.$$

Die Mittelpunkte dieser angelagerten Kugeln liegen in den Eckpunkten der regulären Gebilde:

---

[1]) Vgl. z. B. die kürzlich erschienene Untersuchung von Schleicher, Henkel und Spies, J. pr. **105**, 31 (1922) über die Kz. 5.

[2]) Besonders einleuchtend wird dies angesichts der allgemeinen Beziehungen zwischen Koordination und Kristallbau, die Pfeiffer aufgedeckt hat, und der noch wenig erforschten Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und Kristallsymmetrie.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **114**, 24 (1920).

2: —; 3: gleichseitiges Dreieck; 4: Tetraeder; 6: Oktaeder; 8: Kubus; 12: Ikosaeder; 20: Pentagondodekaeder. Setzt man als asymptotischen Fall die gegenseitige Berührung der Addenden an — was wegen der elektrostatischen Abstossung der gleich geladenen Gebilde praktisch nicht erreichbar sein kann —, so erhält man als Grenzradien der Addenden zu

$$r_2 = \infty; \quad r_3 = 6{\cdot}464; \quad r_4 = 4{\cdot}449; \quad r_6 = 2{\cdot}414;$$
$$r_8 = 1{\cdot}366; \quad r_{12} = 1{\cdot}108; \quad r_{20} = 0{\cdot}555.$$

Hüttig hat hierzu noch mit v. Sanden das wesentliche Ergebnis gefunden, dass eine Anordnung von 5 Kugeln nicht durch einen eigenen Grenzradius ausgezeichnet ist: „Der maximale Radius, bei dem 5 Kugeln gerade Platz haben, lässt auch die Anordnung von 6 mit gleichem Radius zu. Für eine gleiche Beziehung für $n = 7$, 8 einerseits, 10, 11, 12 andererseits ist ein Beweis noch nicht gefunden."

Wir gehen nun einen Schritt weiter und versuchen, unter Beschränkung auf die eingangs betonten einfachsten Grundannahmen, nur diese 7 möglichst symmetrischen Lagerungen der koordinativen Bindung von gleichartigen Addenden, insbesondere von Wassermolekeln, zugrunde zu legen. Von den genannten Zahlen 2, 3, 4, 6, 8, 12 und 20, die im folgenden als sterische Zahlen bezeichnet werden mögen, scheidet als maximale Kz. wegen des allzu ungleichen Radienverhältnisses sofort aus die Zahl 2. (Über die einzige mögliche Ausnahme des Wasserstoffions vgl. unten S. 112.) Aber auch die Zahl 20 erscheint mindestens für normale Fälle unwahrscheinlich, wenn man die gegenseitige Abstossung bedenkt, die bei 20 gleichartigen Körpern, die nur von einem entgegengesetzt geladenen zusammen gehalten werden sollen, besonders gross und deshalb zu keiner stabilen Anordnung befähigt ist[1]). Somit bleiben in der Tat die zumeist auftretenden Kzz. 3, 4, 6, 8, 12 bestehen.

Dass trotz des relativ kleinen Radius des Sauerstoffions im Wassermolekül auch bei Hydraten die hohen Kzz. 8 und 12 so selten auftreten, ja dass sie geradezu als Ausnahmen gelten müssen, kann vorerst noch nicht begründet werden. Vielleicht wäre dies aus der Berechnung der abstossenden Kräfte zwischen gerichteten Dipolen errechenbar. Es wird sich aber zeigen, dass mit ganz verschwindenden, auf wenige bestimmte Fälle beschränkten Ausnahmen (vgl. Kapitel VII im speziellen

[1]) Vergleichsweise kann man an einen elektrisch geladenen Konduktor denken, der sich durch Funkenbildung entlädt, wenn seine Ladung pro Flächeneinheit zu gross wird.

Teil) die gesamten Hydrate mit der maximalen Kz. 6 erklärt werden können.

Die niedrigeren Zahlen 2, 3 und 4 stellen die möglichen Zahlen niedrigerer Koordination dar; aus sterischen Gründen können sie zuweilen zu maximalen Kz. werden, wenn nämlich der Radius des addierenden Ions sehr klein ist, wie im erwähnten Falle der Elemente der ersten Reihe des periodischen Systems, oder aber, wenn die Addenden besonders gross sind.

Ferner verdient noch Beachtung, dass ausser der Zahl 3 überhaupt keine ungerade Zahl als Kz. vorkommt, was für die Betrachtung der Hydrate besonders wichtig ist. Denn daraus wäre zu folgern, dass die gerade dort so häufig auftretenden ungeraden Zahlen 5, 7, 9 nicht nur, wie es von Werner im Falle der Vitriole gelegentlich geschah, in Summen obiger sterischer Zahlen zerlegt werden und den Komponenten der Verbindung getrennt zugeteilt werden dürften, sondern in solcher Weise erklärt werden müssten.

IV.

Mit Hilfe der sterischen Zahlen ist ein ordnendes Prinzip anwendbar geworden, um die Hydratwassermolekel zu den Ionenkomponenten salzartiger Verbindungen zuzuordnen.

Bezeichnen wir eine beliebige Verbindung von Anionen A mit Kationen K durch AK, und eine ebenfalls beliebige Zahl Hydratwassermolekel durch aq, so lassen sich rein schematisch folgende grundsätzliche Verteilungsmöglichkeiten entwerfen:

(1) $[AK] \cdot aq$

(2) $[Aaq] \cdot K$

(3) $A \cdot [Kaq]$

(4) $[Aaq] \cdot [Kaq]$

(5) $\left[K{<}{A \atop aq}\right]$ bzw. $\left[A{<}{K \atop aq}\right]$

(6) $[Aaq] \cdot [Kaq] \cdot aq$ bzw. $[Aaq] \cdot aq \cdot [Kaq]$

(7) $[K] \cdot [A] \cdot aq$.

Dass (1) mit modernen Vorstellungen von Ionengittern schwer vereinbar ist, wurde bereits oben gezeigt. Reine Anionenhydrate (2) und besonders reine Kationenhydrate (3) sind bekannt. Eine Kombination (4) ist naheliegend, besonders als Vorstufe zur Lösung.

Ferner können in **komplexen** Ionen Wassermolekeln an Koordinationsstellen treten und Einlagerungshydrate (5) bilden, die eigentlich nicht mehr als reine Hydrate, sondern als substituierte Komplexe oder substituierte Hydrate aufgefasst werden müssen. Auch hiervon sind zahlreiche Beispiele bekannt. Sind endlich Anion und Kation bereits bis an die Grenze ihrer Aufnahmefähigkeit mit Wassermolekeln beladen, so lässt sich ein weiterer Fall (6) denken, in dem noch irgendwie **zwischen** Anion- und Kationhydraten Wassermolekel sich anoder einlagern in „zweiter Sphäre“ [Werner[1]] in „Höhlungen des Moleküls“ [Ephraim[2]], „wie Bausteine in einem Fachwerkbau“ [W. Biltz[3]]. Doch soll hier versucht werden, zunächst ohne diese, etwas unbestimmte und koordinationstheoretisch schwer deutbare Annahme zum Ziel zu kommen. Dasselbe gilt von dem Fall (7), wo Wassermolekel zu koordinativ gesättigten Komplexionen in ähnlicher Weise hinzutreten, ohne dass Einlagerung in erste Sphäre, d. h. unmittelbar an das Zentralatom erfolgt.

Bei Radikalionen kann schliesslich noch die Verwicklung eintreten, dass entweder das Ion als Ganzes, oder nur das Zentralatom (z. B. S in SO_4'') Wasser addiert. Endlich können auch die an das Zentrum angelagerten Atome Wasser binden. Doch soll zunächst, so lange nichts zu solchen feineren Unterscheidungen zwingt, von einer besonderen Unterteilung der Radikalionen abgesehen und ihre Hydrate entsprechend den Schemata (2), (3) und (5) behandelt werden.

Unter Vernachlässigung der Fälle (1), (6) und (7) kommen wir bei Betrachtung der übrigen zu dem einfachen Ergebnis, dass wir Kationenhydrate und Anionenhydrate zu erwarten haben. Die Einlagerungshydrate (5) können höchstens wegen der ungleichen Grösse der (verschiedenartigen!) Addenden gelegentliche Abweichungen von unseren sterischen Zahlen, sonst aber keine grundsätzlichen Unterschiede ergeben und seien daher nicht besonders besprochen.

a) Kationenhydrate.

Dass die elementaren Kationen überwiegend die Kz. 6 besitzen, ist seinerzeit der Ausgangspunkt für Werners Hydrattheorie gewesen. Im Zusammenhang seiner Darstellungen über die Analogie Hydrat—Ammoniakat schrieb er bereits im Jahre 1893: „Die bei so vielen

[1] Loc. cit., S. 49.
[2] Ber. d. d. chem. Ges. **51**, 644 (1918); **53**, 549 (1920.)
[3] A. a. O.

Metallsalzen wiederkehrende Zahl von 6 Molekülen Kristallwasser, bei den entsprechenden Ammoniakverbindungen von 6 Molekülen Ammoniak, welche unabhängig erscheint von der Natur der mit dem Metall verbundenen Säure, kann nicht auf einem Zufall beruhen, sondern sie muss einen tieferen Grund besitzen. . . . So schliessen wir, dass die Eigenschaft der Metallsalze, 6 Wassermoleküle bzw. 6 Ammoniakmoleküle zu binden, dieselbe dem Metallatom innewohnende Ursache hat.“ Diesen Typus belegte er mit 51 Beispielen von Metallsalzen verschiedenster Typen und Zusammensetzungen, die alle mit $6H_2O$ kristallisieren[1]).

Während Werner die Kz. 6 nicht überschreiten zu wollen schien[2]), zog Pfeiffer[3]) die Kz. 8 und 12 in den Kreis der Betrachtung von Kationenkomplexen und vermochte damit nicht nur die Hydrate gewisser Erdalkalisalze und anderer Metallsalze, wie z. B.

$$[Mg(OH_2)_8]X_2, \quad [Al(OH_2)_8](SO_4)_3 \quad \text{und} \quad [\overset{II}{Me}(OH_2)_{12}]X_2$$

sowie die Alaune

$$[\overset{III}{Me}(OH_2)_{12}]\,[(SO_4)_2]\overset{I}{Me}$$

als reine Kationenhydrate mit höheren Kz. zu deuten, sondern konnte auch andere Molekülverbindungen, wie die Heteropolysäuren und den Kristallbau von Flussspat $(CaF_8)(FCa_4)$, Silber $Ag(Ag_{12})$ und Molybdän $Mo(Mo_8)$ erklären. Darauf wird weiter unten nochmals zurückzukommen sein.

Ergänzend ist noch hinzuzufügen, dass die Kationen mit niedriger Ordnungszahl geringere Kz., bis 4 besitzen (vgl. oben).

Der Wasserstoff als Kation nimmt, wie immer, auch hier eine Sonderstellung ein. Sein Ion, als freier Kern des H-Atoms, ist von so überaus kleinen Dimensionen, dass es gegenüber den anderen Kationen als punktförmig erscheint. In wässeriger Lösung ist es sicherlich als solches nicht existenzfähig[4]) und wird heute vielfach als $(OH_3)^+$ oder Hydroxonium angesehen[5]). Auch im Gitterverband fester Stoffe wird die Hydratation des Wasserstoffions, soweit es als solches ionogen vorhanden ist, wohl in derselben Weise erfolgen. Es frägt sich nur, ob sie dabei stehen bleibt, oder ob dieses (OH_3)-Ion sich

[1]) A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie 3, 267 (1892).

[2]) Vgl. z. B. Neuere Anschauungen, 3. Aufl., S. 54.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 105, 26 (1919).

[4]) Vgl. K. Fajans, loc. cit., S. 734, Anm.

[5]) Siehe auch W. Madelung, Ann. d. Chemie 427, 67 ff. (1921).

weiter zu hydratisieren vermag. Die typisch grosse Feldwirkung des nackten H-Ions geht ihm durch die Bildung des symmetrischen Gebildes

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!O-H$$

verloren; dieses ist dem NH_4^+ ähnlich. Zentrum des Komplexes ist nicht mehr das H^+, sondern das O'', dessen Bindungsvermögen durch drei Wasserstoffe bereits stark beansprucht ist und kaum mehr imstande sein wird, weitere Wassermolekel zu binden. Auch Werner nimmt für das Sauerstoffatom (in Oxoniumsalzen, in *Ol*-Salzen usw.) die Kz. 3 an[1]). Wir rechnen daher einstweilen mit der maximalen und einzigen Hydratzahl 1 des Wasserstoffions, ohne auf dessen allgemeines Koordinationsvermögen einzugehen.

Anschliessend sei von komplexen Kationen als einziges das Ammoniumion behandelt. Um an $[NH_4]^+$ in direkter Bindung an das Stickstoffatom H_2O anzulagern, müsste der Stickstoff seine sonst sehr konstante maximale Kz. 4 überschreiten. Für diese Ausnahme liegt kein Grund vor, so dass wir das $[NH_4]^+$ als unhydratisierbar im festen Zustand seiner Verbindungen annehmen können.

Es sei denn, dass die Komplexe $[NH_4]^+$ und $[OH_3]^+$ als Ganze Wasser addieren; dann würde ihnen jede mögliche der obengenannten sterischen Zahlen als Kz. freistehen (vermutlich allerdings auch nur bis 4, wegen ihrer kleinen Radien, die denen des O- bzw. N-Atoms ziemlich ähneln dürften). Aber eine solche Wasserbindung wäre dann eine „in zweiter Sphäre", von einer wesentlich geringeren Kraft der Festigkeit, die sich in dem Verhalten dieser Hydrate (sehr niedrige Dissoziationstemperaturen, hohe Dampfdrucke, also auch schwierige

---

[1]) Vom Standpunkt der reinen Koordinationslehre wäre eine Anlagerung von H_2O an das H_3O^+ durchaus möglich; so könnte dasselbe eine weitere Wassermolekel binden nach dem Schema:

$$(H_3O)^+ + HOH = \{[H_3O \cdots H]OH\}^+ = \{[H_4O]OH\}^+$$

formal analog $$H_3N + HOH = \{[H_3N \cdots H]OH\} = [H_4N]OH,$$

wobei das Sauerstoffatom dann koordinativ vierwertig wäre wie der ihm benachbarte Stickstoff. Bei näherer Betrachtung der polaren Wechselwirkung der Komponenten dieses Gebildes erscheint jedoch dieses als Ion nicht existenzfähig. Ist das zentrale O-Atom durch $4H$ koordinativ völlig abgesättigt, so bleibt die OH-Gruppe in zweiter Sphäre, also locker und wahrscheinlich ionogen gebunden. Das Ion müsste dann in H_4O^{++} und OH' gespalten sein, was widersinnig wäre. Bedenkt man zudem, dass selbst das Ion NH_4^+ nur mit seiner Ladung existenzfähig ist und nur durch die dreifach negative Ladung des N-Atoms gehalten wird, so kann man dem nur zweifach negativen Sauerstoff nicht eine annähernd gleich starke Bindungskraft zuerkennen. Vgl. hierzu auch die Ansichten von W. Madelung, Ann. d. Chemie **427**, 73 (1921) über Spaltung von Assoziationsketten des Wassers in polare Dissoziationsprodukte.

Darstellbarkeit) deutlich äussern müsste. Indessen zeigen die wenigen im Schrifttum beschriebenen Hydrate von einfachen Ammonsalzen keine besondere Eigenart, sondern gliedern sich, soweit es bisher untersucht wurde, in Formel und Eigenschaften weitgehend den Kaliumsalzen an. Bezeichnenderweise kommen Hydrate nur bei Salzen mit zusammengesetztem Anion vor, wie folgende kleine Tabelle der Hydrate der Ammonsalze zeigt:

Tabelle 1.

	Entsprechend dem:
Ammonium-Karbonat 1 H_2O	Kalium-Karbonat $^3/_2$, 3 H_2O
„ Oxalat 1	„ Oxalat 1
„ Bioxalat $^1/_2$, 1	„ Bioxalat 1, 2
„ Pentasulfid 1	„ Tetrasulfid 8
„ Sulfit $^1/_2$, 1, $^4/_3$	„ Sulfit 1, 2
„ Thiosulfat $^1/_3$	„ Thiosulfat 1
„ Jodat $^1/_2$	„ Jodat $^1/_2$ (?)
„ Perjodat 2, 3	„ Perjodat 4
„ Dithionat $^1/_2$	Die entsprechenden Kaliumsalze haben keine bekannten Hydrate. Die übrigen, hydratebildenden *K*-Salze haben in der Ammoniumreihe keine Analoga.
„ *o*-Phosphat 3, 5	
„ Hypophosphat 1	
„ Phosphit 1	

In bezug auf Wasseraddition soll daher von Bindungen in zweiter Sphäre bei NH_4- und OH_3-Ionen abgesehen werden[1]).

b) Anionenhydrate.

Hydrate von Anionen sind nur wenige bekannt. Einigermassen gesichert sind dieselben nur in einzelnen Fällen, die sämtlich dem Typus der Radikalionen angehören und in denen es sich ausnahmslos um Einlagerungshydrate, also Fall 5b der oben gegebenen Einteilung handelt. Als typische Beispiele seien genannt:

$$\left[V\begin{matrix}F_4\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]\overset{I}{R},\quad \left[Cr\begin{matrix}F_5\\(OH_2)\end{matrix}\right]\overset{I}{R}_2,\quad \left[Co\begin{matrix}F_3\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]\overset{I}{R},\quad \left[Th\begin{matrix}F_5\\(OH_2)\end{matrix}\right]\overset{I}{R},$$ [2])

also Anionen von Halogenometallsäuren, in denen eine Wassermolekel normal eine Koordinationsstelle besetzt, und deren Aufbau sich nach der klassischen Koordinationstheorie behandeln und durch vollständige Übergangsreihen stützen lässt.

Weiter hat Werner noch in zwei besonderen Fällen Annahmen über Hydrate von Anionen gemacht, die nähere Beachtung erfordern.

---

[1]) Dies gilt ausdrücklich nur für Addition von H_2O, nicht NH_3.

[2]) Entnommen aus Agthe, Hab.-Schrift, Zürich 1918.

Bei einigen Hydraten, die mehr als $6H_2O$ pro Metallatom enthielten, suchte er die sonst so konstante Kz. 6 dieser Metalle dadurch zu retten, dass er den Überschuss der Wassermolekel auf das Anion übertrug. So diskutierten er und Costachescu[1]) das Enneahydrat des Chromifluorids von Fabris als

$$[Cr(OH_2)_6]\begin{bmatrix}OH_2F\\OH_2F\\OH_2F\end{bmatrix}$$

und bezeichnete solche Hydrate als „Exohydrate", d. h. als Aquosalze in zweiter Bindungszone, also nicht eigentlich als Hydrate der Anionen.

Schon wegen ihrer grösseren Häufigkeit wichtiger sind die Wernerschen Ausnahmen der anderen Klasse, der Sulfate, insbesondere der Vitriole, mit der Zusammensetzung

$$MeSO_4 . 7H_2O.$$

In dieser isodimorphen Reihe von Salzen teilt Werner[2]) das siebente Wassermolekül dem Sulfatrest zu, die sechs übrigen sättigen das Metallatom in der üblichen Weise, so dass sich die Struktur ergibt:

$$[Me(OH_2)_6][SO_4(OH_2)].$$

„Diese Auffassung findet eine Stütze in der Möglichkeit, den Schwefelsäurerest durch Einführung von Metallen oder Radikalen, deren Sulfate wasserfrei kristallisieren, so zu verändern, dass ihm die Bindefähigkeit für das 7. Wassermolekül abgeht. Führen wir nämlich Kalium und Ammonium, deren Sulfate wasserfrei kristallisieren, in die mit 7 Mol Wasser kristallisierenden Sulfate ein, so erhalten wir die bekannte Doppelsulfatreihe

$$Me(SO_4R)_2 + 6H_2O,$$

mit 6 Mol Kristallwasser." Ausser dem Hinweis auf die Hydrate der freien Schwefelsäure führt er noch den Vergleich dieser Heptahydrate mit anderen an, in denen sicherlich eine Wassermolekel durch das Anion gebunden sei, nämlich den eben erwähnten Einlagerungshydraten an Metallatome in Anionen, er stellt also das SO_4-Ion als Komplex in strenge Analogie zu anderen komplexen Ionen; dagegen fehlt die Erfüllung einer bestimmten Grenz-Kz., wie in obigen Beispielen. In ganz entsprechender Weise wird auch das Hydrat des Kupfersulfates

$$CuSO_4 . 5H_2O \quad \text{als} \quad [Cu(OH_2)_4][SO_4(OH_2)]$$

---

[1]) Werner und Costachescu, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 4242 (1908).

[2]) Neuere Anschauungen, S. 205 ff. und a. a. O.

gedeutet. Hiernach soll also das SO_4-Ion, sowie etwa das Halogenion je ein Molekül Wasser als Hydrat zu binden vermögen.

Endlich ordnet Fajans[1]) in den Fluoriden des *Rb* und *Cs* das Hydratwasser dem Anion zu, da dessen hydrophile Wirkung die des entsprechenden Kations wesentlich übertreffe. Auf diese Anschauungen werden wir sogleich näher einzugehen haben.

Abgesehen von diesen speziellen und vereinzelten Beispielen für Anionenhydrate, die noch dazu grösstenteils experimentell nicht bewiesen sind, findet sich kein Hinweis auf Zuordnung von Wassermolekeln zu Anionen.

Nach unseren sterischen Betrachtungen ergibt sich für Anionen grundsätzlich dieselbe Möglichkeit, Wassermoleküle zu binden, wie für Kationen. Dabei ist von spezifischen Einflüssen der Dipolstruktur des Wassers abgesehen. Elementare Anionen können also in der Regel bis $6 H_2O$, die koordinativ niedrigerwertigen *N*, *O*, *F* bis zu $4 H_2O$ binden. Als niedrigere Hydratstufen kommen auch für die Anionen die Zahlen 1, 2, 3, 4, als höhere in besonderen Fällen etwa noch die Zahlen 8 und 12 in Betracht. Radikalionen werden den Regeln der Koordinationslehre gehorchen, indem nur soviel Wassermolekel angelagert werden können, als freie Koordinationsstellen des Zentralatoms vorhanden sind. Dabei müssen die sterischen Zahlen nicht unbedingt eingehalten werden, soweit es sich um ungleichartige Addenden handelt. Näheres hierüber vgl. im Speziellen Teil.

c) Die Ionenhydrate in Abhängigkeit voneinander.

Zuletzt bleibt noch die Frage zu erörtern, ob Anion und Kation unabhängig voneinander stets zur vollen Hydratation befähigt sind. In Anwendung der von Fajans geäusserten Anschauungen über Löslichkeit und Hydratation heteropolarer Verbindungen[2]) ist diese Frage zu verneinen, vielmehr wird die Hydratation von Ionen in wässeriger Lösung, und auch die Bildung fester Hydrate als Vorstufe dieser Hydratation, erst als Ergebnis bestimmter Wechselbeziehungen zwischen Anion und Kation verständlich.

Nach Born, Fajans u. a. besteht die Wirkung von gelösten Ionen auf Wassermolekel (Dipole im Sinne Debyes) zunächst in einer Polarisation des Wassers. Diese ist um so stärker, je kleiner das Ion ist und je höhere Ladung es trägt. (Auch die Struktur der Ionen be-

[1]) Loc. cit.
[2]) Fajans, loc. cit.

dingt gewisse Unterschiede, zumal bei zusammengesetzten Ionen.) Die Hydratation eines binären Salzes wird nun aber nach Fajans nicht, wie man annehmen könnte, durch kleine Radien und hohe Ladungen beider Ionen erleichtert, sondern „die Ionen scheinen um das Wasser zu konkurrieren und gehen um so leichter auseinander, je entschiedener das Wasser an eines der beiden Ionen angelagert wird“ (S. 737).

Dieses Konkurrenzprinzip gilt ohne weiteres auch für feste Hydrate: Die Gitterkräfte, welche die Ionen im Kristall zusammenhalten, werden dem Einschub von Wassermolekeln in das Gitter einen gewissen Widerstand entgegensetzen. Ist die Arbeit, die bei der Anlagerung einer gewissen (minimalen) Anzahl von Wassermolekeln an eines der Ionen gewinnbar ist, grösser als die zum Auseinanderschieben der Ionen aufzuwendende Arbeit, so wird Hydratbildung möglich: bleibt sie stets kleiner, so kristallisiert das Salz unter allen Bedingungen wasserfrei. Ersteres wird immer dann der Fall sein, wenn eines der beiden Ionen besonders entschieden Wasser anlagert, also wenn es (bei entsprechender Struktur) kleineren Radius und höhere Ladung besitzt als das andere.

Da wir leider über diese Struktur und ihre Einflüsse auf die Molekülbildung noch nicht viel wissen[1]), können vorerst nur die beiden anderen Variablen betrachtet werden, wobei man nur Ionen gleichartiger Struktur miteinander vergleicht. In erster Annäherung können die Ionen vom „Edelgas- oder Achtertypus“, mit Ausnahme des Heliumtypus, miteinander vergleichbar gelten, also z. B.:

$$N''', O'', F', Na^{\cdot}, Mg^{\cdot\cdot}, Al^{\cdot\cdot\cdot}; \quad P''', S'', Cl', K^{\cdot},$$

$$Ca^{\cdot\cdot}, Sc^{\cdot\cdot\cdot}, Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}; \quad Se'', Br' \; Rb^{\cdot}, Sr^{\cdot\cdot}, Y^{\cdot\cdot\cdot}, Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot};$$

$$Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}, J', Cs^{\cdot}, Ba^{\cdot\cdot}, La^{\cdot\cdot\cdot}, Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}; \quad Ra^{\cdot\cdot}; \quad Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

Nicht behandelt werden die Ionen, deren Verbindungen mit Wasser sofort hydrolysieren, also N''', P''' und auch die Oxyde.

Vergleichen wir zunächst die verschiedenen Ladungen dieser Ionen, so zeigt sich (vgl. Tabelle 2), dass bei

einwert. Kation und einwert. Anion von 16 Verbindungen 4, d. i. 25%
zweiwert. „ „ zweiwert. „ „ 8 „ 1, „ 13%

Hydrate bilden. Andererseits bilden bei

---

[1]) Vgl. indes die Arbeiten von H. Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353 (1921); Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 75 (1922).

Tabelle 2.

	F'	Cl'	Br'	J'	S''	Se''	Te''
$Na^{\cdot}$	0	+	+	+	+	+	?
$Mg^{\cdot\cdot}$	0	+	+	+	0	0	
$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	+	+	+	+	0	0	0
$K^{\cdot}$	+	0	0	0	+	+	?
$Ca^{\cdot\cdot}$	0	+	+	+	0	0	
$Sc^{\cdot\cdot\cdot}$	0	+	+				
$Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	+	+			0		
$Rb^{\cdot}$	0	0	0	0	+		
$Sr^{\cdot\cdot}$	0	+	+	+	0	0	
$Y^{\cdot\cdot\cdot}$	0	+	+	(+)	0		
$Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	+	0					
$Cs^{\cdot}$	?	0	0	0	?		
$Ba^{\cdot\cdot}$	0	+	+	+	+	0	
$La^{\cdot\cdot\cdot}$	+	+	+		0		
$Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$		?	+	+			
$Ra^{\cdot\cdot}$		+	+	(+)			
$Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	+	+	+	+	0		

einwert. Kation und zweiwert. Anion von 5 Verbindungen 5, d. i. 100%
zweiwert. „ „ einwert. „ „ 19 „ 15, „ 79%
dreiwert. „ „ einwert. „ „ 14 „ 12, „ 86%
vierwert. „ „ zweiwert. „ „ 10 „ 9, „ 90%

Hydrate. Im Hinblick auf diesen Vergleich von chemisch verschiedenartigen Verbindungen ist das Ergebnis, das völlige Überwiegen der Hydrate bei verschiedener Ladung der Salzkomponenten und die ausgesprochene Seltenheit bei gleichgeladenen, überraschend gut und bekräftigt die von Fajans geäusserten Anschauungen aufs beste. Besonders anschaulich ist der Vergleich der Kalium- mit den Calciumverbindungen: Hier ist völliger Gegensatz vorhanden, für den nicht Grösse oder Struktur der (darin kaum nennenswert verschiedenen) Nachbarionen, sondern einzig ihre verschiedene Ladung verantwortlich ist.

Die Ausnahmen unter den Hydratbildnern beschränken sich fast durchweg auf Fälle, in denen beträchtliche Grössenunterschiede der Komponenten obwalten, und zeigen damit bereits den Einfluss dieser zweiten Variabeln. Ein gutes Beispiel für diesen ist das *BaS* gegenüber den Sulfiden der kleineren Erdalkalien, ferner das sehr hygroskopische *CsF*, von dem nur noch kein definiertes Hydrat bekannt

ist. Ziehen wir vollends sehr grosse Anionen heran, so zeigt sich ein noch deutlicheres Bild. Um hierbei nach Möglichkeit eine komplexe Wasserbindung durch das Anion auszuschalten, wählen wir koordinativ gesättigte Gebilde wie $(AuCl_4)'$ oder $(SiF_6)''$. Der Vergleich zeigt deutlich, wie bei zunehmenden Grössenunterschieden der Komponenten der Wassergehalt steigt. Umgekehrt kristallisieren die Fluoroborate der Alkalien, entsprechend dem kleinen Radius des Anions, wie die Nitrate (ausser $LiNO_3$) wasserfrei.

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*		*Be*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Ba*
$Me(AuCl_4)$	4	2	2	0	½	$Me[SiF_6]$		6	2	2	0
$Me(AuBr_4)$		2	2	0	0	$Me[SnF_6]$		10	2	2	3 ?
$Me[SbCl_6]$	4		1	0		$Me[SnCl_6]$	8	6	6	8	5
$Me[SbBr_6]$	4		1			$Me[SnBr_6]$		10	6	6	
						$Me[PtCl_6]$		12	8	8 ?	6

Unter den obengenannten Ionen gibt es also z. B. folgende Beziehungen:

Die Fluorionen bleiben in der Konkurrenz ums Hydratwasser allen einwertigen Kationen überlegen ausser $Li^{\cdot}$, das einen wesentlich kleineren Radius besitzt (Heliumschale!), ferner auch sehr grossen zweiwertigen Ionen wie $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ra^{\cdot\cdot}$;

die Chlorionen nur den einwertigen Kationen, die grössere Radien haben als sie selbst, also $NH_4^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $Cu^{\cdot}$ usw., aber schon nicht mehr den zweiwertigen oder gar höherwertigen Ionen. Die Fluoride von kleinen mehrwertigen, die Chloride von kleinen einwertigen und von allen mehrwertigen Kationen müssten demnach reine Kationenhydrate bilden[1]).

Zusammenfassend kann etwa folgendermassen formuliert werden:

Heteropolare Verbindungen bilden keine Molekülhydrate, sondern nur Anionenhydrate und Kationenhydrate. Die Zahl der an ein Ion anlegbaren Wassermolekeln richtet sich nach Bedingungen der räumlichen Symmetrie. Der gegenseitige Einfluss der Ionen bei der Hydratation hängt ab vom Verhältnis ihrer Grösse, Ladung und Struktur.

---

[1]) Hier fehlt freilich noch die exakte Vergleichsmöglichkeit zwischen der Koordinationskraft der Ladung und der Ionengrösse. Die Anwendung des Coulombschen Gesetzes hierauf erscheint bei den noch mangelhaften Kenntnissen der Ionengrössen verfrüht und ist vielleicht überhaupt zu roh.

V.

Nur im Umriss soll noch eine wichtige Teilfrage hier angedeutet werden, die der verschiedenen Stufen bei der Hydratbildung. Bisher war nur von Hydratation im allgemeinen oder von der maximalen Hydratzahl die Rede. Wie verhalten sich aber die vielfach auftretenden, wohldefinierten Stufen dazu?

Die niedrigeren Stufen sind zunächst abhängig von denselben Faktoren wie die Maximalstufen, von den Ionen und von ihrer relativen Hydrationskraft; als Ursache der letzteren waren Struktur, Radius und Ladung der Ionen erkannt worden. Insoweit gilt also das oben Gesagte, indem jedes Ion eine den sterischen Zahlen entsprechende Anzahl Wassermolekel binden kann, soweit es durch das andere Ion keine Konkurrenz erfährt.

Ausserdem treten als Faktoren die äusseren Bildungsbedingungen Temperatur und Druck mitbestimmend auf, die wir bei den maximalen Hydraten stillschweigend als denkbar günstig ausser Betracht gelassen hatten.

Bei steigender Temperatur wird die Bindungsfestigkeit von Hydratwasser wie jede Komplexbindung gelockert; die grösseren Schwingungsamplituden im Kristall vergrössern die Abstände und verkleinern die elektrostatische Anziehungskraft. Sobald nun ein Teil der Addenden aus dem Verbande ausbricht, gruppieren sich die übrigen in neuer Symmetrie um das Zentrum, das die geringere Zahl nunmehr um so fester zu binden vermag. Dabei werden auch die Abstände der Addenden untereinander grösser, ihre gegenseitige Abstossung kleiner. Es besteht kein Grund anzunehmen, dass bei dieser Umgruppierung irgendeine symmetrische Lagerung übersprungen werden sollte (falls das andere Ion nicht etwa störend auftritt, z. B. durch Eintritt in den Komplex:

$$[\overset{III}{Me}(OH_2)_6]Cl_3 \rightarrow [\overset{III}{Me}(OH_2)_5Cl]Cl_2 \rightarrow [\overset{III}{Me}(OH_2)_4Cl_2]Cl,$$

wie dies auch Biltz und Fetkenheuer[1]) bei Amminen festgestellt haben). Es sollte also jede niedrigere Kz. auftreten. Ist jedoch das zentrale, hydratisierte Ion nicht mehr allseitig durch Wassermolekeln umgeben, geschützt, so kann die viel stärkere elektrostatische Wechselwirkung der polaren Partner die Wassermolekel gewissermassen verdrängen und zum wasserärmeren bis wasserfreien Gitter führen. Dasselbe gilt von der Annäherung der Ionen durch grosse thermische

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **89**, 139 (1914).

Schwingungen. Verbindungen aus mehrwertigen Kationen mit (mehreren) einwertigen Anionen z. B. haben dazu häufiger Gelegenheit und werden geringere Neigung zur Bildung niedrigerer Hydratstufen zeigen, als Ionenpartner mit entgegengesetzt gleicher Ladung (denen freilich aus Gründen der Konkurrenz die Hydratation überhaupt erschwert ist).

Ist das Hydratwasser besonders fest gebunden, so pflegt im Streit der thermischen und elektrostatischen Kräfte Hydrolyse einzutreten: der OH-Rest wird festgehalten und ein Molekül Säure entweicht. Daher hydrolysieren Salze mehrwertiger Kationen mit einwertigen Anionen besonders leicht, weil die Kationen den Sauerstoff des Wassers kräftig festhalten.

Der Dampfdruck von Hydraten ist das schon längst erkannte eigentliche Korrelat der Bindungsfestigkeit ihrer Wassermolekel. Der Wasserdampfdruck, unter dem ein Hydrat eben noch beständig ist, ist eben jene Gegenkraft, welche die Wassermolekel in der Feldwirkung des bindenden Ions festhält. Daher gestatten die Druckmessungen vergleichbarer Hydrate auch quantitative Vergleiche, und es ist zu wünschen, dass über die von Biltz eingeführten Isobaren von Komplexverbindungen auch für Hydrate recht viel zuverlässiges Material gesammelt werde.

Es folgen noch einige Beispiele für das oben Gesagte:

1. a) Steigender Ionenradius vermindert die Haftfestigkeit des Hydratwassers (bei gleicher Ladung und ähnlicher Struktur des Ions):

Relativer Dampfdruck bei 15° C.[1]	$MgCl_2 . 2H_2O$	$CaCl_2 . 2H_2O$	$BaCl_2 . 2H_2O$
$p_{Hydrat} : p_{H_2O} =$	0·0013	0·015	0·03

b) Steigender Ionenradius vermindert das Wasserbindungsvermögen:

Hydrate der Erdalkalichloride und -sulfate:

$CaCl_2$	1, 2, 4, $6H_2O$	$CaSO_4$	$^1/_2$ und $2H_2O$
$SrCl_2$	1, 2, 3?, $6H_2O$	$SrSO_4$	$0H_2O$
$BaCl_2$	1, $2H_2O$	$BaSO_4$	$0H_2O$.

2. a) Steigende Ionenladung vergrössert die Haftfestigkeit des Hydratwassers (bei analoger Grösse und Struktur des Ions):

$RbCl$ bildet kein Hydrat,

$SrCl_2 . 6H_2O$ hat bei 60° seinen Umwandlungspunkt ins Dihydrat,

$YCl_3 . 6H_2O$ ist bei 160° schmelzbar.

[1]) Nach Müller-Erzbach, J.-B. 1885, 215; 1886, 145.

b) Steigende Ionenladung vergrössert das Wasserbindungsvermögen:

$CsCl$ $0\,H_2O$ $K_2(COO)_2$ $1\,H_2O$
$BaCl_2$ $1, 2\,H_2O$ $Ca(COO)_2$ $3\,H_2O$
$LaCl_3$ $6, 7\,H_2O$

wobei den Oxalationen jeweils $1\,H_2O$ zuzuordnen ist.

Die Zahlenwerte der Hydratstufen gehorchen da, wo es sich um reine Kationenhydrate (reine Atomanionenhydrate) handelt, ausgezeichnet der Reihenfolge der oben entwickelten sterischen Zahlen, z. B. findet man im Schrifttum:

$$CaCl_2,\ MgCl_2,\ MnCl_2,\ FeCl_2,\ CoCl_2 \text{ mit } 1, 2, 4, 6\,H_2O$$

oder

$$LiCl,\ BaCl_2,\ SnCl_2,\ AuCl_3 \text{ mit } 1 \text{ und } 2\,H_2O.$$

Bei gemischten Anion-Kationhydraten wird diese Gesetzmässigkeit erst dann deutlich, wenn man eine Verteilung der Wassermolekel auf die Komponenten vornimmt, wie dies schon Werner[1]) bei den Vitriolen

$$MeSO_4 \,.\, 7\,H_2O = [Me(OH_2)_6]\,[SO_4(OH_2)]$$

und bei dem Kupfervitriol

$$CuSO_4 \,.\, 5\,H_2O = [Cu(OH_2)_4]\,[SO_4(OH_2)]$$

getan hat, z. B. $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $CoSO_4$ mit 0, 1, 3, 5, 6 und $7\,H_2O$, teilbar in $Me[SO_4]$, $Me[SO_4(OH_2)]$, $[Me(OH_2)_2]\,[SO_4(OH_2)]$, $[Me(OH_2)_4][SO_4(OH_2)]$, $[Me(OH_2)_6][SO_4]$ oder auch $[Me(OH_2)_4][SO_4(OH_2)_2]$ und das Heptahydrat (vgl. oben). Weitere Beispiele finden sich im speziellen Teil.

Dass diese willkürlich erscheinende Verteilung berechtigt ist, geht nicht nur aus der schon von Werner angezogenen Tatsache hervor, dass jene Metalle mit anderen Anionen, wie Cl', nur Hexahydrate zu bilden pflegen, sondern auch aus dem Auftreten der Monohydratstufe bei fast allen Vitriolen und dem Fehlen dieser Stufe bei den Halogeniden. Diese Monohydratstufe ist also ein Anionenhydrat.

Spezieller Teil.

VI.

Die bisher ganz allgemein entwickelten Regeln für die Bildung fester Hydrate heteropolarer Verbindungen mögen nunmehr an charakteristischen Gruppen von Verbindungen im einzelnen angewendet und mit der Erfahrung verglichen werden. Als typische Gruppen dieser

[1]) Neuere Anschauungen, S. 205 ff. und a. a. O.

Art sollen hier besprochen werden die Säuren, Basen, und von den Salzen die Chloride, Sulfate und Nitrate der Metalle. Da die Säuren und Basen in mancher Hinsicht Besonderheiten aufweisen, sei mit den Salzen begonnen.

1. Chloride.

Wenn man den Ionen von Metallchloriden eine zwar getrennte, aber voneinander unabhängige Hydratation zuerkennen wollte, so würde sich folgende allgemeine Formel ergeben:

$$[\overset{n}{Me}(OH_2)_a]\,[Cl(OH_2)_b]_n,$$

worin *n* die Wertigkeitszahl des Metalls, *a* und *b* jede beliebige sterische Zahl bezeichnet; und für die (normale) maximale Kz. a bzw. $b = 6$ würde sich das Maximum der Hydratzahl ergeben zu 12 bei Chloriden einwertiger Metalle, zu 18 bei zweiwertigen, 24 bei dreiwertigen usw.

Berücksichtigt man indessen das von Fajans für Ionen aufgestellte Konkurrenzprinzip, so ergibt sich (vgl. oben S. 119) eine wesentliche Vereinfachung: Konkurrenzfähig sind die (einwertig negativen) Chlorionen nur mit einwertigen Kationen, und auch da nur mit solchen, die grössere Radien haben, also $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $Cu^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ usw. Die Chloride dieser Metalle kristallisieren nun aber sämtlich wasserfrei (vgl. Tabelle 2) aus Gründen, die noch aufzufinden wären. Da also bei diesen einzig möglichen Fällen einer Hydratation der Chlorionen keine Hydrate vorliegen, müssen die Hydrate der Chloride von Lithium, Natrium und sämtlichen mehrwertigen Metallionen reine Kationenhydrate sein. Somit erhalten wir für das Maximalhydrat von Chloriden (ausser $LiCl$ und $NaCl$) die einheitliche Grenzformel

$$[\overset{n}{Me}(OH_2)_6]\,Cl_n.$$

Aus dem Schrifttum sind in Tabelle 3 die Hydrate der Metallchloride zusammengestellt, wobei die mit Sicherheit bekannten Hydrate mit Zahlen, die fraglichen oder unverbürgten nur mit einem ? in der betreffenden Kolumne aufgeführt sind. Hierzu ist freilich zu bemerken, dass gerade im Schrifttum über Hydrate vielfach eine ganz ausserordentliche Unordnung, Willkür und Unzuverlässigkeit herrscht, so dass es schwer ist, allen Angaben einerseits und allen Widersprüchen andererseits gerecht zu werden. Als sichere Hydrate sind in der Tabelle alle diejenigen aufgenommen, deren Existenzgebiete phasentheoretisch erforscht sind, und auch diejenigen, von denen Dampfdruckmessungen mit deutlichen Stetigkeitsgebieten vorliegen. Aber

darüber hinaus sind auch weitere Hydrate als sichere aufgeführt, die von mehreren Autoren unabhängig beschrieben wurden, was zwar noch keine Gewähr ihrer wahren Existenz bedeutet, jedoch zur Erzielung ausreichenden Materials nicht zu entbehren war. Alle anderen, weniger zuverlässigen Angaben des Schrifttums, sowie die wenigen mir nicht zugänglichen Literaturstellen, sind als fraglich aufgeführt.

Beim Betrachten der Tabelle 3 fällt sofort ins Auge, dass unter den etwa 70 gut bekannten Hydraten sich nur 7 mit mehr als 6 Molen Wasser befinden, und dass auch die ? jenseits der Kolumne 6 selten werden. Ferner zeigt sich, dass der oben angenommene „Grenztypus" $Me(OH_2)_6 Cl_n$ sich bei fast allen Chloriden der zwei- und dreiwertigen Metalle eben als Grenztypus vorfindet[1]. Von niedrigeren Stufen zeigen noch eine ausgeprägte Häufigkeit die Dihydrate und Tetrahydrate, während die Pentahydrate bis einschliesslich den dreiwertigen Metallen vollständig fehlen, entsprechend den sterischen Zahlen von Kapitel IV.

Nur die Chloride der vierwertigen Metalle zeigen ein abweichendes Verhalten, denn z. B. beim Zinn sind die Hydrate $SnCl_4 . 3 H_2O$ und $5 H_2O$ einwandfrei nachgewiesen[2]. Es soll in einer späteren Abhandlung gezeigt werden, dass man es hier gar nicht mit echten Hydraten zu tun hat, sondern dass dieses besondere Verhalten mit der grossen Neigung der MeX_4 zu hydrolytischer Spaltung zusammenhängt.

Hier sollen nur die übrigen Ausnahmefälle von Hydraten mit mehr als $6 H_2O$ einzeln besprochen werden, nämlich:

1. $MgCl_2 . 8 H_2O$,
2. $MgCl_2 . 12 H_2O$,
3. $CrCl_3 . 10 H_2O$,
4. $CeCl_3 . 7$ oder $7^1/_2 H_2O$,
5. $PrCl_3 . 7^1/_2 H_2O$,
6. $LaCl_3 . 7 H_2O$,
7. $ThCl_4 . 8$ oder $9 H_2O$.

[1]) Von Interesse ist auch die hieraus zu ziehende Folgerung, dass selbst dann, wenn die Kationen dieser Reihe im Kristallgefüge voll hydratisiert, d. h. mit Wassermolekeln koordinativ gesättigt sind, noch immer keine Hydratation der Anionen Cl möglich, dass mit anderen Worten dieser Konkurrenzsieg der Kationen mit der Bildung der einfachen Wasserhülle von $6 H_2O$ noch nicht erschöpft zu sein scheint. Auch hier dürften ausser den rein elektrostatischen noch sterische Bedingungen die Ursache sein, die einer weiteren Deformation des Gitters Widerstände entgegensetzt.

[2]) Meyerhoffer, Bull. Soc. Chim. (3) 6, 85 (1891).

Tabelle 3.

Chloride.

	Metall	0	1/2	1	1 1/2	2	2 1/2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
		Mole Hydratwasser														
	Salze einwertiger Metalle.															
1	*Li*˙	0		1	?	2		?								
2	*Na*˙	0				2										
3	*NH*$_4$˙	0														
4	*K*˙	0														
5	*Rb*˙	0														
6	*Cs*˙	0														
7	*Cu*˙	0														
8	*Ag*˙	0														
9	*Au*˙	0														
10	*Hg*˙	0														
11	*Tl*˙	0														
	Salze zweiwertiger Metalle.															
1	*Ca*˙˙	0		1		2			4		6					
2	*Sr*˙˙	0		?	?	2		?			6					
3	*Ba*˙˙	0		1		2					?					
4	*Ra*˙˙	0				2										
5	*Be*˙˙	0							4							
6	*Mg*˙˙	0				2			4		6		8			12
7	*Zn*˙˙	0		1	1 1/2	?	2 1/2	3	4							
8	*Cd*˙˙	0		1		?	?		4	?						
9	*Sn*˙˙	0		?		2			?							
10	*Pb*˙˙	0				?										
11	*Cr*˙˙	0				2		3	4		6					
12	*Mn*˙˙	0			1 2/3?	2			4	?	6					
13	*Fe*˙˙	0		1		2			4		6					
14	*Co*˙˙	0		1	?	2			?		6		?			
15	*Ni*˙˙	0		?		2					6	?				
16	*Cu*˙˙	0	?			2		?								
17	*Hg*˙˙	0	?	?												
18	*Pt*˙˙	0														

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Chloride.

	Metall	0	1/2	1	1 1/2	2	2 1/2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
		Mole Hydratwasser														
	Salze dreiwertiger Metalle.															
1	*Al*'''	0									6			?		
2	*Sc*'''	0			?						6					
3	*Y*'''	0		1							6			?		
4	*La*'''	0									?	?	7 1/2			
5	*Ce*'''										?	7	7 1/2			
6	*Pr*'''			1				?			?	7				
7	*Nd*'''										6					
8	*Sm*'''										6					
9	*Gd*'''										6					
10	*Yb*'''										6					
11	*Cr*'''	0							4		6				10	
12	*V*'''	0									6					
13	*Ti*'''	0							?		6					
14	*Fe*'''	0				2	2 1/2	3	3 1/2		6					
15	*Rh*'''	0				2			4							
16	*Pt*'''	0		?					?							
17	*As*'''	0														
18	*Tl*'''	0		?					4							
	Salze vierwertiger Metalle.															
1	*Ti*''''	0				?				?						
2	*Zr*''''	0														
3	*Ce*''''	0														
4	*Th*''''	0				?			?			?	8	?		?
5	*Sn*''''	0				?		3	4	5			?	?		
6	*Pt*''''	0		1		?			?	5		?	?			
7	*Ir*''''	0														
8																
	Salze fünfwertiger Metalle.															
1	*Sb*'''''	0		1					4							
2																

Über Fall 1, 2 und 7 vgl. Kapitel VII. Über Fall 3 haben Werner und Gubser bereits eingehende Studien angestellt in anderem Zusammenhange[1]). Sie kamen dabei zu dem Schluss, dass es sich um folgende Konstitution handle:

$$\left[\begin{matrix} OH_2 \,.\, Cl \,. & \\ & Cr(.\,OH_2 \,.\, OH_2)_4 \\ OH_2 \,.\, Cl^{\cdot} & \end{matrix}\right] Cl,$$

also die Formel eines komplexen Hydrates, die sie in Analogie zu den Isomeren der Chromichlorid-Hexahydrate aufstellten und auch begründeten[2]).

Fall 4. Ein Hydrat $CeCl_3 . 7\,H_2O$ ist von Dennis und Magee[3]) erhalten worden, ein 7- oder $7^1/_2$-Hydrat von Lange[4]) und von Jolin[5]). R. J. Meyer und Koss[6]) erhielten ein $7^1/_2$-Hydrat, jedoch schreibt Meyer[7]) selbst, dass diese Formel noch nicht ganz sichergestellt sei, und dass eine erneute Untersuchung wünschenswert wäre. Diese haben wir in Angriff genommen.

Fall 5. Ähnliches gilt vom $PrCl_3 . 7\,H_2O$[8]); vor der Zerlegung des Didyms wurde ein $DiCl_3 . 6\,H_2O$ beschrieben[9]). Später fand Söderström, dass das $PrCl_3 . 7\,H_2O$ genau dieselbe Kristallform besass wie das von Marignac untersuchte $LaCl_3 . 6\,H_2O$[10]). Eines der beiden Hydrate muss daher falsch bestimmt oder mit unrichtiger Formel angegeben sein[11]).

Fall 6. Auch über das $LaCl_3$ sind die Angaben[12]) widersprechend und haben mich zu einer Nachprüfung veranlasst, über die demnächst berichtet wird.

---

[1]) Werner und Gubser, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1579 (1901); **39**, 1823 (1906).

[2]) Näheres vgl. im Original sowie auch bei J. Koppel in Abbegs Handbuch, Bd. IV, 2, S. 87f.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **7**, 250 (1894).

[4]) Journ. pr. **82**, 76 (1861).

[5]) Bull. Soc. Chim. (2) **21**, 533 (1874).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2622 (1902).

[7]) In Abeggs Handbuch III, 1, S. 197, 1906.

[8]) v. Schéele, Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 352 (1898); eine Wasserbestimmung wurde nicht vorgenommen; nach den präparativen Angaben war die Substanz ziemlich sicher feucht. Das $PrBr_3$ wurde mit $6\,H_2O$ gefunden; vgl. auch Matignon, Compt. rend. **134**, 427 (1902); R. J. Meyer und Koss, loc. cit. (nicht analysiert).

[9]) Marignac, Oeuvres I, 362.

[10]) Zeitschr. f. Krist. **36**, 194 (1899).

[11]) Vgl. Groth, Chem. Krist. I, S. 249.

[12]) R. J. Meyer in Abeggs Handbuch III, 1, S. 248, 1906.

Alle übrigen Metallchloride lassen sich mit bemerkenswerter Schärfe durch die Formel des reinen Kationenhydrates

$$\overset{n}{Me}(OH_2)_a \,.\, Cl_n$$

mit den Werten $a = 0, 1, 2, 3, 4, 6$ erklären.

2. Sulfate.

Als Ausgangspunkt wählen wir hier die Hydrate der freien Schwefelsäure. Nach **Jones**[1] und **Zaitschek**[2] gibt es unter der grossen Zahl der im Schrifttum beschriebenen Hydrate nur zwei mit Sicherheit, nämlich

$$H_2SO_4 \,.\, H_2O \quad \text{und} \quad H_2SO_4 \,.\, 2\,H_2O.$$

Dies bedeutet jedoch sterische Konfigurationen von

$$O = S(-OH)_4 \quad \text{und} \quad S(-OH)_6.$$

Die Kz. des Schwefels, die hier zufällig mit seiner Wertigkeit übereinstimmt, „sättigt" das zentrale S-Atom mit O-Atomen. Jede weitere Anlagerung von O-Atomen, also auch von OH_2-Molekeln, über die Zahl 6 hinaus erscheint sterisch unmöglich[3]). An das SO_4-Ion können dementsprechend maximal zwei Wassermolekel angelagert werden entsprechend dem Schema[4]):

$$\begin{matrix} -O \\ -O \end{matrix}\!\!>\overset{VI}{S}\!\!\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} -O \\ -O \end{matrix}\!\!>\overset{VI}{S}\!\!\begin{matrix} \diagup OH \\ = O \\ \diagdown OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} -O \\ -O \end{matrix}\!\!>\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{VI}{S}}}\!\!\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

(1) (2) (3)

Die Formel (2) verstösst scheinbar gegen die Forderung der sterischen Zahlen. Aber es handelt sich hier ja um **ungleichartige** Addenden mit sicherlich verschiedenen Radien, während oben die Nichtexistenz der Kz. 5 nur für gesättigte Komplexe mit **gleichartigen** Addenden ausgesprochen wurde.

Nun können wir die maximalen und auch die möglichen Unterstufen der Hydratzahlen für Sulfate berechnen, indem wir für Kationen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 419 (1894).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 1 (1897).

[3]) Zum Vergleich sei hier nochmals an das maximale Fluorid des Schwefels SF_6 erinnert (Radius des $F' \sim$ Radius des O''), das ungewöhnlich stabil ist und völlig gesättigt erscheint.

[4]) Dieselben Formeln hat u. a. auch **Rhodes** [Chem. News **123**, **249** (1921)] entwickelt, der sie jedoch in ganz anderer Richtung zur Stützung seiner Theorie des Hydroxylringes verwertet.

die Zahlen 0, 1, 2, 3, 4 und 6, für das Anion SO_4 die Zahlen 0, 1 und 2 zugrunde legen. So bekommen wir zunächst als maximale Hydrate

einwertiger Metalle $[Me(OH_2)_6]_2 . [SO_4(OH_2)_2] = Me_2SO_4 . 14\,H_2O$
zweiwertiger „ $[Me(OH_2)_6] . [SO_4(OH_2)_2] = MeSO_4 . 8\,H_2O$
dreiwertiger „ $[Me(OH_2)_6]_2 . [SO_4(OH_2)_2]_3 = Me_2(SO_4)_3 . 18\,H_2O$
vierwertiger „ $[Me(OH_2)_6] . [SO_4(OH_2)_2]_2 = Me(SO_4)_2 . 10\,H_2O.$

Zum Vergleich mit der Erfahrung benütze man die Tabelle 4 der Hydrate von Metallsulfaten, für deren Aufstellung dieselben Gesichtspunkte gelten, wie bei der Tabelle 3 der Chloride beschrieben wurde. Prüft man die eben aufgestellten Maximalzahlen der Hydrate an der Tabelle, so ergibt sich:

Überschreitungen dieser Zahlen finden statt

bei Sulfaten einwertiger Metalle keine
„ „ zweiwertiger „ eine: $MgSO_4 . 12\,H_2O$
„ „ dreiwertiger „ eine: $Al_2(SO_4)_3 . 27\,H_2O$
„ „ vierwertiger „ keine.

Es finden sich somit nur zwei Ausnahmen, über die weiter unten (Kapitel VII) die Rede sein wird. Bemerkt sei noch, dass auch die Metalle mit niedrigerer Kz., wie *Li*, *Be*, *Cu*, die analogen Hydratmaxima

$$[Me(OH_2)_4]_2[SO_4(OH_2)_2] = Me_2SO_4 . 10\,H_2O$$

und

$$[Me(OH_2)_4]\,[SO_4(OH_2)_2] = MeSO_4 . 6\,H_2O$$

nicht überschreiten.

Geht man nun zur Betrachtung der häufigen Hydratstufen über, so ergibt sich aus der Tabelle folgendes:

a) Sulfate einwertiger Metalle bilden vorwiegend keine Hydrate, nur Lithium und Natrium, wobei das stark hydrophile $Li^{\cdot}$ dem Anion nur $1\,H_2O$ gestattet: $Li_2[SO_4(OH_2)]$, beim weniger hydrophilen Natrium (Fehlen der Monohydratstufe):

$$[Na(OH_2)]_2[SO_4(OH_2)_2] \quad \text{und} \quad [Na(OH_2)_3]_2[SO_4(OH_2)],$$

beide instabil, und die Maximalstufe Glaubersalz: $[Na(OH_2)_4]_2[SO_4(OH_2)_2]$ stabil. Der Maximaltypus mit $14\,H_2O$ hat hier keinen bekannten Vertreter.

b) Sulfate zweiwertiger Metalle bilden in voller Deutlichkeit zwei ausgesprochene Hydratstufen: Monohydrat und Heptahydrat. Hier scheint also das Kation erst dann Wasser aufzunehmen, wenn sein Anion ein Molekül Wasser angelagert hat:

$$Me[SO_4(OH_2)] \quad \text{und} \quad [Me(OH_2)_6]\,[SO_4(OH_2)],$$

Tabelle 4.

Sulfate.

	Salz	0	1/2	1	1 1/2	2	2 1/2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	16	18	27
		Mole Hydratwasser																	
	Einwertige Metalle.																		
1	Li_2SO_4	0		1															
2	Na_2SO_4	0							(4)			7			10				
3	$(NH_4)_2SO_4$	0																	
4	K_2SO_4	0	?																
5	Rb_2SO_4	0																	
6	Cs_2SO_4	0																	
7	Cu_2SO_4	0																	
8	Ag_2SO_4	0																	
9	Hg_2SO_4	0																	
10	Tl_2SO_4	0																	
	Zweiwertige Metalle.																		
1	$CaSO_4$	0	?		?	2													
2	$SrSO_4$	0																	
3	$BaSO_4$	0																	
4	$BeSO_4$	0		?		2			4										
5	$MgSO_4$	0		1				?	4	?	6	7				12			
6	$ZnSO_4$	0		1		2		?	?	5	?	7							
7	$CdSO_4$			1	$^4/_3$		?	$^8/_3$				7							
8	$HgSO_4$	0		1															
9	$CuSO_4$	0		1				3		5	?	?							
10	$PbSO_4$	0																	
11	$FeSO_4$	0		1	?	?		3	4	?	?	?							
12	$CoSO_4$	0		1		?		?	?	5	6	7							
13	$NiSO_4$	0		?		2			?	?	6	7							
14	$MnSO_4$	0		1		?			4	5		7							
15	$CrSO_4$			1								7							
16	VSO_4	0										7							
17	$PdSO_4$	0				2													

Tabelle 4 (Fortsetzung).
Sulfate.

	Salz	0	½	1	1½	2	2½	3	4	5	6	7	8	9	10	12	16	18	27
		Mole Hydratwasser																	
	Dreiwertige Metalle.																		
1	$B_2(SO_4)_3$			1															
2	$Al_2(SO_4)_3$	0				2					6			9	10	12	16	18	27
3	$Sc_2(SO_4)_3$	0									6								
4	$Ga_2(SO_4)_3$																	18	
5	$In_2(SO_4)_3$													9					
6	$Tl_2(SO_4)_3$	0										?							
7	$As_2(SO_4)_3$	0																	
8	$Sb_2(SO_4)_3$	0					?												
9	$Bi_2(SO_4)_3$	0						3	3½										
10	$Ti_2(SO_4)_3$												?						
11	$Cr_2(SO_4)_3$	0		1	?	?		3	?	?	6	?	?	?	?	12	?	18	
12	$Mn_2(SO_4)_3$	0																	
13	$Fe_2(SO_4)_3$	0						3	4½					9	10	12			
14	$Co_2(SO_4)_3$	0																18	
15	$Rh_2(SO_4)_3$															12			
16	$Ce_2(SO_4)_3$	0				2			4	5	?		8	9		12			
17	$La_2(SO_4)_3$	0					?				6			9			16		
18	$Pr_2(SO_4)_3$	0					?			5			8			12			
19	$Er_2(SO_4)_3$												8						
20	$Gd_2(SO_4)_3$												8						
21	$Eu_2(SO_4)_3$	0											8						
22	$V_2(SO_4)_3$	0																	
23	$Yb_2(SO_4)_3$												8						
24	$Sm_2(SO_4)_3$												8						
	Vierwertige Metalle.																		
1	$Ti(SO_4)_2$							?											
2	$Zr(SO_4)_2$	0		?					4										
3	$Ce(SO_4)_2$	0							4										
4	$Th(SO_4)_2$	0				2		?	4	4½?	?		8	9					
5	$U(SO_4)_2$	?	?		?	2		?	4			?	8	9					
6	$Sn(SO_4)_2$					2													
7	$Pt(SO_4)_2$	0							4										

wie bereits Werner bei den Vitriolen letztere Formel aufgestellt hat. Einigermassen häufig treten dann noch in zweiter Linie die Stufen 4, 5 und 6 auf, welche sich zwanglos als $[Me(OH_2)_2][SO_4(OH_2)_2]$, $[Me(OH_2)_4][SO_4(OH_2)]$ und $[Me(OH_2)_4][SO_4(OH_2)_2]$ formulieren lassen. Für einzelne dieser Formeln lassen sich experimentelle Stützen aufstellen; Versuche hierüber sind in Vorbereitung.

Auch hier hat sich bisher für den Maximaltypus mit $8 H_2O$ noch kein Vertreter gefunden; dagegen ist mit bemerkenswerter Schärfe das Maximum schon bei $7 H_2O$, für das SO_4-Ion allein also bei $1 H_2O$ erreicht, wofür noch keine genügend einfache Erklärung gegeben werden kann.

c) Sulfate dreiwertiger Metalle geben ein weniger klares Bild als die vorigen, was zum Teil durch die Ungenauigkeit des experimentellen Materials, zum anderen Teil durch die etwas kompliziertere, atomreichere Formel bedingt sein mag. Immerhin lässt sich mit Sicherheit soviel entnehmen:

Die Monohydratstufe fehlt praktisch vollständig, dagegen zeigen sich deutlich Multipla von 3, besonders 6, 9 und 18, auch 12, die man als $Me_2[SO_4(OH_2)_2]_3$, $Me_2[SO_4(OH_2)_2]_3$, $[Me(OH_2)_3]_2[SO_4(OH_2)]_3$, $[Me(OH_2)_3]_2[SO_4(OH_2)_2]_3$ und das maximale Hydrat (vgl. S. 129), das in 4 Fällen vertreten ist, interpretieren kann.

d) Sulfate vierwertiger Metalle geben ausgeprägt die Tetrahydratstufe, weniger scharf auch die Di- und Oktohydratstufen, hezeichnenderweise nicht die Hexahydratstufen; dies ermöglicht folgende Formulierungen: $Me[SO_4(OH_2)]_2$, $Me[SO_4(OH_2)_2]_2$ als Hauptstufe und $[Me(OH_2)_6][SO_4(OH_2)]_2$. Die hier in zwei Fällen auftretenden Enneahydrate machen, sofern sich ihre Existenz bestätigen sollte, allerdings Schwierigkeiten. Denn die an sich konstruierbare Formel

$$[Me(OH_2)_6]\begin{bmatrix} SO_4OH_2 \\ SO_4(OH_2)_2 \end{bmatrix}$$

ist unwahrscheinlich, da es sich um ein maximales Hydrat handelt, in dem schwerlich ein SO_4-Rest voll gesättigt ist und der andere nicht. Hier hat das Experiment zuerst die Hydrate zu bestätigen, ehe weitere Diskussionen stattfinden.

Bemerkenswert erscheint bei den Sulfaten der vierwertigen Metalle die viel befriedigendere Übereinstimmung mit unserer Systematik, die sicherlich auf die geringe Neigung dieser Sulfate zur Hydrolyse zurückzuführen ist, gegenüber den Chloriden. Die bei den letzteren beobachteten Abweichungen sind also mit Recht auf diese Ursache zurückzuführen.

Die allgemeine Formel für Hydrate von Sulfaten kann somit zu

$$[\overset{n}{Me}(OH_2)_a][SO_4(OH_2)_b]_{\frac{n}{2}}$$

zusammengefasst werden, wobei *a* die sterischen Zahlen 0, 1, 2, 3, 4 und 6, *b* 0, 1 und 2 und *n* die Wertigkeitszahl des Metalls bezeichnen.

3. Nitrate.

Auch für die Nitrate legen wir den Kationen die normale maximale Kz. 6 zugrunde. Für das Anion ergibt sich diese aus der Betrachtung der Hydrate der freien Salpetersäure[1])

$$HNO_3 \,.\, H_2O \quad \text{und} \quad HNO_3 \,.\, 3H_2O$$

in analoger Weise wie bei der Schwefelsäure. Für das Monohydrat ist dann die Formel

$$\begin{matrix} HO \diagdown & & \diagup OH \\ & N & \\ HO \diagup & & \diagdown O \end{matrix} ,$$

entsprechend der O-Phosphorsäure, zu entwerfen, für das Trihydrat scheinbar konsequent die Formel:

$$\begin{matrix} HO \diagdown & & \diagup OH \\ HO - & N & - OH_2 \\ HO \diagup & & \diagdown OH \end{matrix} .$$

Letztere steht indes im Widerspruch zu der Tatsache, dass der Stickstoff wie auch alle Elemente mit Ordnungszahlen unter 11, konstant die Kz. 4 besitzt und in keiner Verbindung eine höhere. Ob dieses Trihydrat nun als Kationenhydrat oder nach dem Vorgange Werners[2]) als Oxoniumsalz formuliert werden kann, wird später bei Betrachtung der Säurehydrate zu behandeln sein. Hier sei unter Zugrundelegung der Kz. 4 für Stickstoff die maximale Hydratzahl des Nitrations zu $1\,H_2O$ festgelegt.

Bei näherer Betrachtung der elektrostatischen Wirkungen zwischen den Bestandteilen dieses $(NO_4H_2)'$ muss bereits dieses erste Wassermolekül recht locker gebunden sein. Wenn auch der Stickstoffkern fünf positive Ladungen trägt, so stehen ihnen doch acht negative der 4 O-Ionen entgegen. Bei der Kleinheit des N-Ions (Heliumschale!) kommen sich die tetraedrisch herumgruppierten O-Ionen sehr nahe und werden beträchtliche Abstossungskräfte aufeinander ausüben. Das NO_3-Ion wird dementsprechend nicht so stark sauerstoff-affin sein wie die Ionen der Phosphorsäuren, und also auch wenig Neigung zur Hy-

[1]) Küster und Kremann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 1 (1905).

[2]) Neuere Anschauungen, S. 256 und 263.

dratation zeigen. Sein „Konkurrenzvermögen“ im Sinne Fajans wird gering sein und hinter dem grosser einwertiger Atomionen zurückstehen. Die Maximaltypen der Hydrate von Metallnitraten ergeben sich dann bei

einwertigen Metallen zu $[Me(OH_2)_6]\,[NO_3(OH_2)] = MeNO_3 \,.\, 7\,H_2O$
zweiwertigen „ „ $[Me(OH_2)_6]\,[NO_3(OH_2)]_2 = Me(NO_3)_2 \,.\, 8\,H_2O$
dreiwertigen „ „ $[Me(OH_2)_6]\,[NO_3(OH_2)]_3 = Me(NO_3)_3 \,.\, 9\,H_2O$
vierwertigen „ „ $[Me(OH_2)_6]\,[NO_3(OH_2)]_4 = Me(NO_3)_4 \,.\, 10\,H_2O.$

Hierzu vergleiche man die Tabelle 5 der Hydrate von Metallnitraten.

Tabelle 5. Nitrate.

	Salz	0	1/2	1	1 1/2	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	18
		Mole Hydratwasser														
	Einwertige Metalle.															
1	$LiNO_3$	0	1/2				3									
2	$NaNO_3$	0														
3	KNO_3	0														
4	NH_4NO_3	0														
5	$RbNO_3$	0														
6	$CsNO_3$	0														
7	$CuNO_3$	0														
8	$AgNO_3$	0														
9	$TlNO_3$	0	?													
10	$HgNO_3$	0		1												
	Zweiwertige Metalle.															
1	$Ca(NO_3)_2$	0				?	?	4								
2	$Sr(NO_3)_2$	0						4								
3	$Ba(NO_3)_2$	0		?		2										
4	$Be(NO_3)_2$						3									
5	$Mg(NO_3)_2$									6			9			
6	$Zn(NO_3)_2$						3			6			9			
7	$Cd(NO_3)_2$					2		4					9			
8	$Hg(NO_3)_2$	0	1/2													
9	$Cu(NO_3)_2$						3			6			9			
10	$Fe(NO_3)_2$									6			9			
11	$Co(NO_3)_2$						3	?		6			9			
12	$Ni(NO_3)_2$						3			6			9			
13	$Mn(NO_3)_2$						3			6						
14	$Pb(NO_3)_2$	0														
15	$Sn(NO_3)_2$															20?
16	$Ti(NO_3)_2$	?														

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nitrate.

	Salz	0	1/2	1	1½	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	18
		Mole Hydratwasser														
	Dreiwertige Metalle.															
1	$Al(NO_3)_3$									6			9			
2	$Sc(NO_3)_3$	?								?						
3	$Y(NO_3)_3$									6						
4	$La(NO_3)_3$			1			3½?	?		6						
5	$Ce(NO_3)_3$			1				4	?	6						
6	$Pr(NO_3)_3$									6						
7	$Nd(NO_3)_3$								?	6						
8	$Sm(NO_3)_3$									6						
9	$Gd(NO_3)_3$									6						
10	$Yb(NO_3)_3$						3									
11	$Er(NO_3)_3$								5							
12	$Bi(NO_3)_3$				1½	2			5	?			9			
13	$Cr(NO_3)_3$										7½	?	9			
14	$Tl(NO_3)_3$						3	4								
15	$Fe(NO_3)_3$															
16	$In(NO_3)_3$				1½			4½								
	Vierwertige Metalle.															
1	$Ti(NO_3)_4$	0														
2	$Zr(NO_3)_4$	0				?			5							
3	$Ce(NO_3)_4$	0														
4	$Th(NO_3)_4$							4	?	?					12	
5	$Sn(NO_3)_4$	?														

Überschreitungen der eben berechneten Maximaltypen kommen vor bei

einwertigen Metallen: keine.
zweiwertigen „ : die Enneahydrate von 6 Salzen.
dreiwertigen „ : keine.
vierwertigen „ : ein Dodekahydrat des Thoriums; hierüber siehe Kapitel VII.

Somit bleiben von den Nitraten der Metalle nur die Enneahydrate der zweiwertigen Metalle ausserhalb unserer Systematik. Ihre Existenzbedingungen sind aufs zuverlässigste untersucht[1]), und ich konnte ihre

[1]) Funk, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 393 (1899).

Formel mit Herrn Nestle bestätigen. Eine Diskussion ihrer möglichen Struktur soll an dieser Stelle nicht gegeben werden, da wir hoffen, sie in Bälde experimentell stützen zu können.

Die Hydratstufen sind:

bei einwertigen Kationen undeutlich;

bei zweiwertigen treten bei den Erdalkalien und Cadmium die Stufen 2 und 4, bei den anderen dagegen die Stufen 3 und 6 auf. Obwohl diese Zahlen nicht im Widerspruch zu den sterischen Zahlen stehen, so scheint mir hier doch eine besondere Verteilung der Wassermolekel vorzuliegen, die in anderem Zusammenhang erörtert werden wird;

bei dreiwertigen Kationen deutlich nur die 6-er Stufe, wohl ein reines Kationenhydrat. Die ebenfalls vorkommenden Pentahydrate sind durch die Formel

$$[Me(OH_2)_2][NO_3(OH_2)]_3$$

darstellbar;

bei den vierwertigen Kationen ebenfalls undeutlich. Das Hydrat des Zirkons ist nach R. J. Meyer ein saueres Nitrat von der Formel

$$ZrO(NO_3)_4H_2,\ 4\,H_2O,$$

analog der Zirkonschwefelsäure.

Mit Ausnahme der genannten Enneahydrate lassen sich daher alle Hydrate von Nitraten durch die gemeinsame Formel

$$[\overset{n}{Me}(OH_2)_a][NO_3(OH_2)_b]_n$$

ausdrücken, worin wiederum n die Wertigkeit des Metalls, a die Reihe der sterischen Zahlen und b die Zahlen 0 oder 1 bedeuten.

4. Basen.

Es ist das Kennzeichen basenbildender Oxyde, dass sie sich mit Wasser in lebhafter Reaktion zu Hydroxyden umsetzen. So wahrscheinlich hierbei auch eine primär stattfindende reine Anlagerung von Wasser im Sinne $MeO + H_2O = MeO(OH_2)$ ist, so sind doch bisher meines Wissens keine derartigen Zwischenkörper isoliert worden; die Umsetzung zu Hydroxyden scheint stets sofort einzutreten. Echte Hydrate sind also erst von der Hydroxydstufe der Oxyde an zu erwarten[1]).

[1]) Dies gilt ausdrücklich nur für Basenbildner; bei amphoteren Oxyden ist eine Addition des Wassers ohne Umlagerung sehr wohl denkbar, wie die geringe Wärmetönung der Wasserbindung und auch die Adsorptionserscheinungen es nahelegen.

Auch hier setzen wir für beliebige atomare Kationen die normalen Kz. und Hydratzahlen bis zur Maximalzahl 6 an. Die *OH*-Gruppe könnte ähnlich dem Fluorion behandelt werden, dem sie an Ladung gleich und an Grösse ähnlich ist. Dann käme ihr wie den Elementen der ersten Horizontalreihe des periodischen Systems die maximale Kz. 4 zu. Indessen ist das *OH*-Ion kein Atomion; der an dem negativen Sauerstoff sitzende Wasserstoff wird ein asymmetrisches Gebilde erzeugen, dessen Anlagerungsvermögen von dem des symmetrischen $F^{\cdot}$ verschieden ist und sich dem der Radikalionen nähert. So erscheint es wahrscheinlicher, dass durch Anlagerung eines Moleküls Wasser an ein *OH*-Ion ein symmetrisches Gebilde

$$\left[H-O{<}{}^{H}_{H}{>}O\right]^{-}$$

entstände mit koordinativ dreiwertigem Sauerstoff[1]). Da eine Anlagerung weiterer Wassermolekel an das zentrale *O* mit 5 *H*-Atomen sterisch nicht mehr möglich und auch unsymmetrisch wäre (maximale Kz. des $O = 4$ und Kz. 5 keine sterische Zahl), so wäre die Monohydratstufe des *OH*-Ions gleichzeitig die maximale[2]). Bis zu diesem Hydratationsgrad wäre dann allerdings das *OH*-Ion sehr stark hydrophil und gegen alle einwertigen Kationen (ausser $Li^{\cdot}$) sowie gegen die grösseren zweiwertigen Kationen bei der Hydratation im Vorteil.

Es wären als höchste Hydratstufen zu erwarten: für Hydroxyde

einwertiger Metalle $[Me(OH_2)_6][OH(OH_2)] = MeOH\,.\,7\,H_2O$
zweiwertiger „ $[Me(OH_2)_6][OH(OH_2)]_2 = Me(OH)_2\,.\,8\,H_2O$
dreiwertiger „ $[Me(OH_2)_6][OH(OH_2)]_3 = Me(OH)_3\,.\,9\,H_3O$.

Der Vergleich mit der Erfahrung (Tabelle 6) bleibt hier leider dürftig. Es liegen insgesamt nur wenige Angaben und meist nur niedrige Hydratstufen vor. Die Mehrzahl der Formeln, zumal über höhere Hydrate, sind völlig unzuverlässig und stammen von entwässerten Gelen oder von verwitterten Mineralien. Immerhin tritt die Höchstzahl für einwertige Kationen bei *NaOH* und für zweiwertige bei $Sr(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ auf, und wird nirgends mit Sicherheit überschritten. An Stufen zeigt sich nur die Monohydratstufe deutlich, die für eine Hydratation des Anions vor dem Kation spricht. Eine nähere Diskussion ist angesichts der Spärlichkeit des Materials zwecklos.

[1]) Vgl. die schon von Werner erkannte eine „Nebenvalenz" der *OH*-Gruppe in Olsalzen, die auch auf die Kz. 3 des *O*-Atoms hinausläuft. Siehe hierzu Weinland, Einführung, loc. cit., S. 27; Reihlen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **124**.

[2]) Hierzu würde auch die abnorm hohe Beweglichkeit des *OH*-Ions stimmen, die der des H_3O-Ions nur wenig nachsteht.

Tabelle 6.

Hydrate der Hydroxyde.

	0	1/2	1	1 1/2	2	3	4	5	6	7	8	10	12	16
	Mole Hydratwasser													
Einwertige Metalle.														
(HOH)	0		?											
$LiOH$	0	?	1		?									
$NaOH$	0	?	1		2	3 1/2	?	?	?	?				
KOH	0	?	1	?	2	?	?	?	?					
NH_4OH	?													
$RbOH$	0	?	1		2									
$CsOH$	0		1											
$CuOH$	?													
$AgOH$	?													
$TlOH$	0		1											
Zweiwertige Metalle.														
$Ca(OH)_2$	0		1											
$Sr(OH)_2$	0		1		2					?	8			
$Ba(OH)_2$	0		1			3					8			?
$Be(OH)_2$	0					7/3 ?								
$Mg(OH)_2$	0													
$Cu(OH)_2$	0		?		2									
Dreiwertige Metalle.														
$Al(OH)_3$ [1]	?													
$Sc(OH)_3$	0													
$Y(OH)_3$	0													
$La(OH)_3$	0													

5. Säuren.

Die bereits an zwei Beispielen gestreiften Säuren zeigen in ihrer Hydratbildung ein ganz besonderes Verhalten, dessen Ursache zweifellos in der Ausnahmestellung des Wasserstoffions unter den Kationen begründet liegt. Indessen ist es hier bereits grundsätzlich nicht mehr statthaft, eine schematische Trennung der Hydratbildung von Kation und Anion getrennt vorzunehmen und dann zu summieren. Dazu

[1]) Al_2O_3 zählt kaum zu den Basenbildnern; ausser dem von van Bemmelen angenommenen Hydroxyd scheint es mehrere weitere Hydrate zu geben: $Al_2O_3 \cdot 5/4$ und $9/4\,H_2O$, vgl. R. Willstätter und H. Kraut, Ber. d. d. chem. Ges. **56**, 149 (1923).

muss vielmehr erst klargelegt werden, ob alle Säuren bereits im festen Zustande den Wasserstoff ionogen enthalten, Ionengitterstruktur besitzen.

Schon Hantzsch[1]) hat uns an mehreren Fällen kennen gelehrt, dass viele Säuren in Pseudoform vorliegen mit nicht ionogenem Wasserstoff. So ist, um ein vorweggenommenes Beispiel zu vervollständigen, von den Hydraten der Salpetersäure $HNO_3 . 1\,H_2O$ und $3\,H_2O$ das erstere sicherlich kein Kationenhydrat. Da nämlich nach den Untersuchungen von K. Schaefer[2]) die Salpetersäure im reinen Zustande und auch bis zur Zusammensetzung der konzentrierten Handelssäure das optische Verhalten ihrer Ester und nicht das ihrer Salze teilt, enthält sie bei der Konzentration, die dem Monohydrat entspricht, sogar im flüssigen Zustande noch keinen ionogenen Wasserstoff. Das Monohydrat kann daher nur ein Anionenhydrat sein und ist wie oben (S. 133) zu formulieren. Beim Trihydrat ist dagegen die echte Säureform möglich und somit ein gemischtes Hydrat $[H(OH_2)_2][NO_3(OH_2)]$ (?) denkbar.

Ferner hat Reis[3]) für die festen Halogenwasserstoffe wahrscheinlich gemacht, dass sie Molekülgitterstruktur besitzen. Unter dieser Voraussetzung, auf die mich Herr Prof. Dr. Pfeiffer-Bonn freundlichst aufmerksam machte, fällt jeder Zusammenhang der Säurehydrate mit unserer für salzartige Verbindungen aufgestellten Systematik fort. Inwieweit auch die übrigen festen Säuren zu den Pseudosäuren zu rechnen sind, lässt sich heute noch nicht mit genügender Sicherheit feststellen. Desgleichen lässt sich noch nicht voraussagen, wie hier die Hydratation erfolgen wird. Daher soll hier die Hydratbildung der Säuren nicht näher erörtert werden.

VII.

Im Verlauf der speziellen Betrachtung der Hydrate hatten sich einige Ausnahmefälle gefunden, welche die durch die sterischen Zahlen unserer Systematik geforderten Maxima überschritten. Ihre Besprechung war oben an den einzelnen Stellen vertagt worden und soll nun im Zusammenhange erörtert werden. Es handelt sich um folgende Verbindungen:

$$MgCl_2 . 8\,H_2O;\quad MgCl_2 . 12\,H_2O;\quad MgSO_4 . 12\,H_2O;$$
$$Al_2(SO_4)_3 . 27\,H_2O;$$
$$ThCl_4 . 8 \text{ oder } 9\,H_2O \quad\text{und}\quad Th(NO_3)_4 . 10\,H_2O.$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 1422 (1917); Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 257 (1907).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **97**, 285 (1916); **98**, 70 (1916).
[3]) Zeitschr. f. Physik **1**, 299 (1920).

Für diese Salzhydrate gibt es zwei Deutungsmöglichkeiten, die beide bereits früher von anderer Seite zur Erklärung der Konstitution von Hydraten herangezogen worden sind. Die eine ist die von Werner[1]) geäusserte Annahme von Doppelwassermolekülen, die andere die von Pfeiffer[2]) eingeführte Erhöhung der Kz. über den Wert 6 hinaus, welche bisher nebeneinander bestehen.

a) Die Existenz von Doppelwassermolekeln.

Die Annahme von Komplexbestandteilen $(H_2O)_2$ hatte Werner als Zusatzannahme zu seiner Hydrattheorie eingeführt, um die Alaune und einige andere Dodekahydrate von Metallsalzen als reine Kationenhydrate ohne Überschreitung der Kz. 6 erklären zu können. Er begründete ihr Vorhandensein mit dem Hinweis, dass das Wasser im flüssigen Zustande „zum grossen Teil aus Doppelmolekülen" bestehe (S. 209).

Nun ist allerdings Wasser ziemlich weitgehend assoziiert. Zwar lässt sich noch immer sein Assoziationsgrad nicht errechnen [auf die etwas problematische Theorie von Sutherland[3]) über die Existenz von Trihydrol $(H_2O)_3$ in Eis und Tri- und Dihydrol $(H_2O)_3 \rightleftarrows (H_2O)_2$ in flüssigem Wasser sei hier nur hingewiesen]; doch ist anzunehmen, dass die Assoziation, als Komplexbildung, bei niedrigen Temperaturen zunimmt, und dass also bei eben den tiefen Temperaturen, bei denen unsere höheren Hydrate stabil sind, die Erklärung ihrer Konstitution durch Assoziation des Hydratwassers viel eher stichhalten sollte als bei den bis zu recht viel höheren Temperaturen beständigen Alaunen.

Ferner verdient Erwähnung, dass neuerdings Dennison[4]) auf Grund röntgenometrischer Messungen behauptet, dem Eise käme die Molekularformel H_4O_2 zu.

Die bei der Assoziation des Wassers und ähnlicher Stoffe als „Restaffinität" wirksamen Anziehungskräfte lassen sich unter Zugrundelegung unseres Wassermodells wiederum als elektrostatische Kräfte erkennen. Die Doppelmolekel werden dadurch zustandekommen, dass zwei Wassermolekel (Dipole!) sich einander zudrehen und einen neuen Dipol (Quadrupol) bilden. Das Gleichgewicht, d. h. der Assoziationsgrad kann dann durch die antagonisierenden elektrostatischen

[1]) Loc. cit., S. 208 f.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **105**, 26 (1919).

[3]) Phil. Mag. **20**, 249, 629 (1910); **21**, 17 (1911); Elektrotechn. Zeitschr. **18**, 1 (1911).

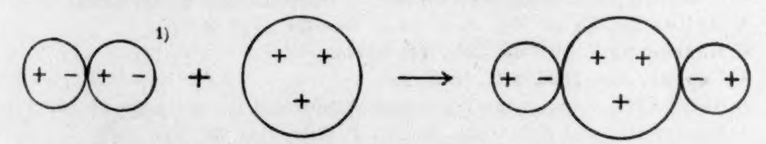
[4]) Phys. Rev. **17**, 20 (1921).

anziehenden) und thermokinetischen (trennenden) Kräfte bestimmt werden. Ob dabei die Assoziation die Stärke des Dipols vermehrt oder vermindert, lässt sich ohne besondere Annahmen über die relative Lage der Einzelmolekel zueinander nicht voraussagen und mag daher offen gelassen werden.

Es leuchtet ein, dass zur festen Bindung so grosser Doppelmoleküle nur solche Metallionen in Frage kommen, die eine relativ hohe Ladung mit geringem Radius vereinigen, also besonders $Be^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $B^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. In der Tat handelt es sich vorwiegend um *Mg*- und *Al*-Salze bei unseren Ausnahmen.

Anionen könnten derartige Doppelwassermolekel nur dann addieren, wenn sie Atomionen von ebenfalls hoher Ladung und kleinem Radius sind; Radikalionen sind ihrem Aufbau nach zu gross, um die zwar an sich grossen positiven Ladungen ihrer Zentralatome auch genügend stark wirken zu lassen.

Eines nur steht aber mit der Existenz von Doppelwassermolekeln im Widerspruch und macht sie gerade für feste Salzhydrate sehr unwahrscheinlich: Diese freien Affinitätsreste der Wassermolekel, welche die Assoziation zu (H_4O_2) ermöglichen, sind ja zugleich auch diejenigen Kräfte, welche ihm sein Anlagerungsvermögen zu Hydratwassermolekeln verleihen. Durch die Bindung an ein zentrales Ion werden diese Restaffinitäten mehr oder minder vollständig abgesättigt und behalten jedenfalls unter dem Einfluss **starker** elektrostatischer Anziehung durch die obengenannten Ionen nicht mehr genügend freie Bindungskräfte für ein zweites Wassermolekül übrig. Ja es müsste sogar unter dem Einfluss eines solchen Kraftfeldes ein bereits bestehendes Doppelwassermolekül aufgespalten werden, etwa nach diesem Schema:



Aus diesem Grunde erscheint es richtig, die an sich bestechende Erklärung höherer Hydrate, wie auch der Alaune, durch Annahme von Doppelwassermolekeln zu verwerfen[2]).

[1]) Diese Stäbchen-Anordnung erscheint mir wahrscheinlicher [vgl. Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 3133 (1910)] als eine parallele.

[2]) Dies würde allerdings die oben nach Werner aufgestellte Formel des $CrCl_3 \cdot 10H_2O$ wieder umstossen.

b) Die höheren Koordinationszahlen.

In einer Arbeit über Molekülverbindungen mit hohen Kz. erklärt P. Pfeiffer[1]) sowohl die Dodekahydrate der Metallsalze und die Alaune wie auch die Oktohydrate von Metallsalzen durch Einführung der Kz. 12 bzw. 8. Dass diese Zahlen zu den sterisch möglichen gehören, wurde bereits oben (Kapitel III) dargelegt. Es bleibt an dieser Stelle nur mehr zu begründen, warum die normale maximale Kz. 6 gerade in diesen wenigen Fällen überschritten wird, und verallgemeinernd auszusagen, wann diese Möglichkeit vorliegt.

Betrachten wir zunächst die im Schrifttum verzeichneten Verbindungen höheren Kristallwassergehalts, in denen wahrscheinlich solche höhere Kationenhydrate vorliegen:

Koordinationszahl 8:

$[Mg(OH_2)_8]Cl_2$ [2])	$[Mg(OH_2)]J(H_2O)_2$ [3])	$[Ca(OH_2)_8][PtCl_6]$ [6])
$[Mg(OH_2)_8][Br(H_2O)]_2$ [3])	$[Mg(OH_2)_8][(JO_3(OH_2)]_2$ [4])	$[Th(OH_2)_8]Cl_4$ [7])
$[Mg(OH_2)_8]J_2$ [3])	$[Al(OH_2)_8]F_3$ [5])	$[Th(OH_2)_8]Br_4$ [8]).

Koordinationszahl 12:

$[Mg(OH_2)_{12}]Cl_2$ [2])	$[Mn(OH_2)_{12}][AuCl_4]_2$ [14])
$[Mg(OH_2)_{12}][SO_4]$ [9])	$[Me(OH_2)_{12}][PtCl_6]$
$[Mg(OH_2)_{12}][PtCl_6]$ [6])	$(Me = Mg, Mn)$ [6])
$[Ca(OH_2)_{12}][PtBr_6]$ [6])	$[Ni(OH_2)_{12}][SbBr_6]_2$ [15])
$[Al(OH_2)_{12}][Br(H_2O)]_3$ [10])	$[Th(OH_2)_{12}]Cl_4$ [12])
$[Al(OH_2)_{12}][J(H_2O)]_3$ [10])	$[Th(OH_2)_{12}]Br_4$ [13]).
$[Al(OH_2)_{12}]_2[SO_4(OH_2)]_3$ [11])	

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **105**, 26 (1919).

[2]) van 't Hoff und Meyerhoffer, Ber. Berl. Akad. **1897**, 138.

[3]) Panfiloff, J. B. 1894, 565; Zeitschr. f. anorg. Chemie **6**, 335 (1894).

[4]) Mylius und Funk, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1718 (1897).

[5]) Mazzucchelli, Atti dei Linc. **16**, I, 775.

[6]) Topsøe, J. B. 1868, 269; 1873, 138.

[7]) Rosenheim, Samter und Davidsohn, Zeitschr. f. anorg. Chemie **35**, 426 (1903).

[8]) Rosenheim und Schilling, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 979 (1900).

[9]) Fritzsche, Pogg. Ann. **42**, 577 (1842); v. Fedorow, Zeitschr. f. Krist. **44**, 92 (1908).

[10]) Panfiloff, J. B. 1895, 785.

[11]) Metzger, Z. ges. Naturw. 7, 24 (1856); Margueritte-Delacharlonny, Compt. rend. **99**, 800 (1884).

[12]) Clève, Sver. V. A. H. Bih. **2** (1874); Krüss und Palmaer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 363 (1897).

[13]) Chauvenet, Compt. rend. **149**, 291 (1909).

[14]) Weinland, Alber und Schweiger, Arch. d. Pharm. **254**, 521 (1916).

[15]) Weinland und Feige, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 259 (1903).

Von Salzen mit sehr kompliziert zusammengesetzten Anionen ist ierbei abgesehen, da dort auch Anionanhydrate möglich sind; ferner st dort, wie schon in einigen der obigen Beispiele, der von Ephraim[1]) n Ammoniakaten studierte Fall räumlicher Beeinflussung der Koordination des Kations durch sehr grosse Anionen gegeben. Zumeist sind s also Hydrate von Salzen des Magnesiums und Aluminiums, daneben och die höheren Erdalkalien, das Thorium und etwa noch Mangan nd Nickel, letztere schon nur bei grossen Anionen, also infolge der ben genannten „sterischen Erleichterung", was ja gleichfalls den Konkurrenzsieg des Kleineren vergrössert.

Wiederum ziehen wir zur Deutung als entscheidende Merkmale lieser Ionen die Ladung und den Radius derselben heran. Einwertige Kationen sind nicht zu Betätigung höherer Kz. bei der Wasserbindung befähigt; von den mehrwertigen sind es, wie schon unter a) berührt wurde, die kleinsten (Ausnahme Thorium)[2]). Nur solche Ionen können lso besonders feste und besonders viele Koordinationsbindungen eingehen, die eine grosse elektrostatische Feldstärke haben, d. h. relativ hohe Ladungen, an welche die der Addenden relativ nahe herantreten können. Dazu kommt einschränkend hinzu, dass diese hohen Kz. 8 und 12 nach Kapitel III nur da sich entfalten können, wo um das addierende Zentrum genügend Raum ist, wo also das Radienverhältnis zwischen dem addierenden und dem addierten Ladungsträger eine entsprechende Packung in einer Schicht symmetrisch zulässt. So wird bei den kleinen Ionen $Be^{\cdot\cdot}$ und $B^{\cdot\cdot\cdot}$ die Kz. 12 kaum je erreichbar sein, sondern höchstens 6 und 8 (statt der normalen maximalen Kz. 4). In der Tat wird ein Berylliumsalzhydrat

$$Be[J_2(As_2O_3)_3]\,.\,8\,H_2O = [Be(OH_2)_8]\,[J_2(As_2O_3)_3]\ ^{3)}$$

beschrieben, für dessen Bildung die ungewöhnliche Grösse des Anions günstig sein dürfte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass höhere Kz. bei der Bildung von Hydraten (Kationenhydraten) selten auftreten. Sie sind dann zu erwarten, wenn das Kation eine absolut oder wenigstens relativ besonders starke elektrostatische Feldwirkung besitzt.

---

[1]) Ephraim, Ber. d. d. chem. Ges. **51**, 644 (1918); mit Moser, Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 549 (1920); vgl. auch W. Biltz, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 376 (1920).

[2]) Vielleicht spielt hier die Struktur, oder die hohe Kernladung mit herein. Nach Pfeiffer neigt die ganze Titangruppe zur Betätigung der Kz. 8 (vgl. loc. cit., S. 29).

[3]) Weinland und Gruhl, Arch. d. Pharm. **255**, 468 (1917).

Anhang.

VIII.

Die Raumbeanspruchung der Hydratwassermolekel.

Da die sterischen Zahlen auf geometrischen Grundlagen beruhen, lässt sich mit ihrer Hilfe aus der maximalen Kz. von Atomionen das Verhältnis ihrer Radien zu dem der Hydratwassermolekel errechnen. Kennt man den Absolutwert der Ionengrösse, so ergeben sich Zahlenwerte für die Grösse der hydratisch gebundenen Wassermolekel.

Dieser Rechnung können aber nicht die wahren Ionenradien zugrunde gelegt werden, die dem von den Ionen wirklich erfüllten Raum entsprechen und durch den Radius der äussersten Elektronenschale definiert sind[1]), sondern die Wirkungssphären. Diese entsprechen in der von Lorenz[2]) eingeführten Bezeichnungsweise, die wir befolgen wollen, der praktischen „Raumbeanspruchung" durch das Ion, welche stets grösser ist als seine Raumerfüllung. Wie Fajans und Grimm[3]) gezeigt haben, ist nun freilich diese Grösse für ein Ion nicht konstant, sondern gewissen, heute wohl noch nicht schätzbaren Schwankungen unterworfen, je nach dem Partner im Ionengitter. Ausserdem weichen die einzelnen, nach verschiedenen Prinzipien und Experimenten berechneten Werte erheblich voneinander ab[4]). Ich lege deshalb die Angaben eines Autors zugrunde, um vergleichbare Zahlen zu geben, und wähle die von W. L. Bragg[5]), als die zwar nicht genaueste, aber vollständigste Tabelle:

Radien der Raumbeanspruchung in 10^{-8} cm.

$Na^{\cdot}$	1·77	$Mg^{\cdot\cdot}$	1·42	F'		O''	0·65 ?
$K^{\cdot}$	2·07	$Ca^{\cdot\cdot}$	1·70	Cl'	2·13	S''	1·02 ?
$Rb^{\cdot}$	2·25	$Sr^{\cdot\cdot}$	1·95	Br'	2·41		
$Cs^{\cdot}$	2·37	$Ba^{\cdot\cdot}$	2·10	J'	2·88		

Das kleinste Kation, das eben noch $12\,H_2O$ zu binden vermag ist das $Mg^{\cdot\cdot}$. Aus dessen Raumbeanspruchung ergibt sich nach S. 109 der Radius des Wassermoleküls zu $1{\cdot}108 \cdot 1{\cdot}42 = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$ cm.

Das kleinste Ion, das eben noch $8\,H_2O$ zu binden vermag, ist das $Be^{\cdot\cdot}$. Nimmt man seine Raumbeanspruchung extrapoliert zu etwa

---

[1]) Born, Zeitschr. f. Physik **1**, 1, 45, 221 (1920).

[2]) Zeitschr. f. Physik **2**, 175 (1920); **6**, 272 (1921).

[3]) Zeitschr. f. Physik **2**, 299 (1920).

[4]) Vgl. etwa die gründliche Zusammenstellung von Werten der Ionenradien und Wirkungssphären bei H. G. Grimm, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 76 (1922).

[5]) Phil. Mag. **41**, 169 (1920).

$1{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$ cm an, so errechnet sich analog der Radius des Wassermoleküls zu $1{\cdot}2 \cdot 1{\cdot}366 = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$ cm.

Diese Zahlen, deren gute Übereinstimmung zufällig ist, sind vermutlich zu hoch. Drei- und vierwertige Ionen, wie $Al^{\cdots}$, $Ti^{\cdots\cdot}$, werden ihre Hydratwassermolekel noch wesentlich dichter anlagern als die entsprechend grossen zweiwertigen; wäre uns die Raumbeanspruchung des $Al^{\cdots}$ bekannt, so käme wohl für den Radius der (maximal ebenfalls 12) Hydratwassermolekel ein kleinerer Wert zum Vorschein. Zweck dieser Überschlagsrechnung ist nur der, zu zeigen, dass bei Zugrundelegung dichter Kugelpackung der Hydratwassermolekel um ein zentrales Atomion die Rechnung mit sterischen Zahlen zu vernünftigen Grössenordnungen für den Molekülradius des Wassers führt. (Die von Bragg für das O'' berechnete Raumbeanspruchung ist sicherlich viel zu niedrig; denn schon für den Ionenradius berechnet z. B. Grimm[1]) den Wert $0{\cdot}89 \cdot 10^{-8}$ cm.)

IX.

Feste Hydrate und Hydrate in Lösung.

Wenn wir (S. 110) die festen Hydrate salzartiger Verbindungen als Vorstufen zur völligen Hydratation bezeichnet haben, so wirft ihre Konstitution ein Licht auf den Hydratationsvorgang. Bei der Auflösung eines Hydrates schreitet zunächst die Hydratation desjenigen Ions, welches stärker „hydrophil“ ist, bis zur maximalen Hydratzahl vor; das Jon „füllt sich räumlich auf“, wenn man so sagen darf. Hierauf geschieht dasselbe mit dem oder den anderen Ionen. Dabei besteht kein Grund anzunehmen, dass die räumliche Anordnung der bereits fest an die Ionen angelagerten Wassermolekel sich im Lösungszustande ändern sollte gegenüber dem der maximalen Hydratstufe.

Darüber hinaus findet dann aber eine Bindung von Wassermolekeln in zweiter Sphäre statt, die auch in entferntere Schichten übergreift und so eine zahlenmässig undefinierte, wasserreiche Hülle bildet, wie sie von zahlreichen Forschern gefunden wurde und von Fajans[2]) theoretisch diskutiert wird. Dieser sekundäre Vorgang unterscheidet sich vom ersten nur quantitativ und nicht dem Wesen nach. Die Hauptmenge der vom Ion ausgehenden Kraftlinien wird zur festen Bindung der innersten Schicht verbraucht, so dass für die äusseren Schichten nur mehr eine schwache Polarisationswirkung übrig bleibt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353 (1921).

[2]) Loc. cit.

Diese Hydrate „höherer Ordnung“ sind also nicht stöchiometrisch zusammengesetzt und können daher höchstens als feste Lösungen im kristallisierten Zustande auftreten, aber nicht als definierte Hydrate. Die von Werner und nach ihm von Weinland diskutierten Exohydrate mit Wasserbindung in zweiter Sphäre eines komplexen Ions erscheinen demnach recht fraglich; eher könnte es sich bei den Zeolithen um Wasserbindung dieser Art handeln.

In wässeriger Lösung können sich die Unterschiede der Hydratwassermolekel erster und höherer Ordnung etwas verwischen, doch bleiben wohl die bereits im festen Zustand an das Ion gebundenen Molekeln in ihrer räumlichen Anordnung erhalten, während die äusseren den thermischen und mechanischen (z. B. Reibungswiderstände bei der Ionenwanderung) Einflüssen stärker unterworfen sind. Auch Doppelwassermolekel können hier etwa mitspielen, die uns für kristallisierte Hydrate ausgeschlossen erschienen waren.

Zusammenfassung.

1. Auf Grund einfacher geometrischer Vorstellungen über koordinative Bindung sowie Werner-Kosselscher Anschauungen werden sterische Zahlen ermittelt, welche die möglichen Koordinationszahlen für gleichartige Addenden an ein Zentralatom darstellen.

2. Diese sterischen Zahlen erlauben eine Systematik der festen, ganzzahligen Hydrate salzartiger Verbindungen aufzustellen, wobei die Wassermolekel dem Anion und Kation getrennt zugeordnet werden.

3. Die gegenseitige Beeinflussung der Ionen bei der Hydratbildung im Sinne Fajansscher Vorstellungen wird besprochen und bestätigt.

4. An den speziellen Beispielen der Metallchloride, Metallsulfate, Metallnitrate und Metallhydroxyde wird die Systematik durchgeführt und geprüft. Die maximalen und niedrigeren Hydratstufen dieser Gruppen lassen sich mit Ausnahme weniger Einzelfälle in die Systematik einfügen.

5. Für die meisten dieser Ausnahmen wird durch begründete Einführung höherer Koordinationszahlen eine Einordnung ermöglicht.

Herrn Prof. Dr. Pfeiffer-Bonn und Herrn Prof. Dr. Fajans-München bin ich für die gütige Durchsicht des Manuskriptes sowie für wertvolle Ratschläge herzlich dankbar.

Karlsruhe i. B., Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Die Konstitution der Ampholyte, besonders der Aminosäuren, und ihre Dissoziationskonstanten.

Von

Niels Bjerrum.

(Aus d. chem. Lab. d. Kgl. Tierärztlich. u. Landwirtschaftlich. Hochschule in Kopenhagen.)

(Eingegangen am 7. 12. 22.)

1. Bredig[1]) hat wohl zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass ein amphoterer Elektrolyt und zwar Betain ein inneres Salz ist, also in demselben Molekül eine positive und eine negative Ladung enthalten dürfte, die sich gegenseitig neutralisieren. Einige Jahre später hat Küster[2]) eine Theorie für den Farbumschlag von Methylorange aufgestellt, nach welcher auch dieser Körper in einer solchen, elektrisch geladenen und doch elektrisch neutralen Form vorkommen kann. Nach Küster ist nämlich das gelbe Methylorange:

$$(CH_3)_2N \,.\, C_6H_4 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, SO_3^-$$

und das rote, in sauren Lösungen vorhandene:

$$^+H(CH_3)_2N \,.\, C_6H_4 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, SO_3^- .$$

Küster bezeichnet solche „Ionen“, die, wie das rote Methylorange, gleichzeitig positive und negative Ladung tragen, also zur eventuellen Stromleitung nichts beitragen können, als „Zwitterionen“. Gewöhnlich wird angenommen, dass derartige Ionisationsformen nur in geringer Menge vorhanden sind, und man hat bisher die Dissoziationskonstanten der Aminosäuren stets unter der Voraussetzung berechnet, dass diese Ionisationsformen keine Rolle spielen. So schreibt Walker[3]):

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 323 (1894); Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 35 (1899).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 135 (1897); Jahrb. d. Chemie **7**, 64 (1898).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 603 (1907).

„Die weitere Komplikation durch Annahme eines Zwitterions,

$$^{+}NH_3 . R . COO^{-},$$

braucht nicht betrachtet zu werden, da bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über amphotere Elektrolyte, diese Annahme nicht zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen nötig ist.“ Noch schärfer drückt sich Michaelis in der neuen Auflage seines ausgezeichneten Buches über die Wasserstoffionenkonzentration aus (S. 62). Er schreibt von dem Zwitterion der Aminosäuren: „Seine Menge ist zweifellos auch stets verschwindend klein“, und weiter unten: „Wir haben bisher kein Mittel, die Existenz der Zwitterionen nachzuweisen. Wegen ihrer stets sehr geringen Konzentration sind diese auch nicht imstande, das Gleichgewicht zwischen den anderen, bekannten Dissoziationsformen der Aminosäure messbar zu verschieben.“

Wie ich versuchen werde im folgenden zu zeigen, verhält sich aber die Sache gerade umgekehrt. Bei allen physiologisch wichtigen Aminosäuren ist nämlich der nichtionisierte (d. h. nicht als Kation oder Anion vorhandene) Teil der gelösten Substanz, fast ausschliesslich in der gleichzeitig positiv und negativ geladenen Form als Zwitterion vorhanden. Nur die, auf Grund dieser Annahme berechneten Dissoziationskonstanten erhalten wirklich plausible Werte. Glücklicherweise ist es für die Berechnung des Gleichgewichtes zwischen Kationen, Anionen und elektrisch neutralen Molekülen gleichgültig, ob man von der älteren oder der neueren Anschauung ausgeht. Die in diesem Gebiete von Bredig, Walker, Michaelis u. a. gewonnenen wichtigen Resultate bleiben bestehen und erhalten nur eine anschaulichere Form.

2. Küster gelangte durch die folgenden, noch heute überzeugenden Betrachtungen zu seiner Vorstellung über den Zustand von Methylorange in sauren, roten Lösungen. Alle Sulfosäuren sind starke Säuren. Die Sulfogruppe des Methylorangemoleküls muss deshalb immer stark dissoziiert sein; die Ionenbildung an der Sulfogruppe kann daher mit dem Farbumschlag nichts zu tun haben. Man muss somit annehmen, dass Methylorange deshalb als Indikator wirkt, weil es eine Aminogruppe enthält. Der Farbumschlag findet statt, wenn diese Gruppe durch ein Wasserstoffion in eine elektrisch geladene Ammoniumgruppe umgewandelt wird. Hiermit steht die Tatsache in Einklang, dass Methylorange als Indikator eine sehr grosse Ähnlichkeit mit seiner Muttersubstanz, Dimethylaminoazobenzol aufweist, das die Sulfogruppe nicht enthält. Die Farben der beiden Indikatoren sind ähnlich, und ihre Farbumschläge finden in demselben Wasserstoffionen-

gebiete statt [Umschlagsgebiet nach Sörensen[1]), für Methylorange $p_H = 3{\cdot}1 - 4{\cdot}4$, für Dimethylaminoazobenzol $p_H = 2{\cdot}9 - 4{\cdot}0$]. Nach Küster ist also die rote Form von Methylorange nicht

$$(CH_3)_2N . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . SO_3H,$$

sondern

$$^+HN(CH_3)_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . SO_3^-.$$

Nach den Anschauungen der organischen Chemiker findet ausserdem eine chinoide Umlagerung in

$$^+(CH_3)_2N : C_6H_4 : N . NH . C_6H_4 . SO_3^-$$

statt, die indessen in diesem Zusammenhange ohne Bedeutung ist.

Der Gedankengang von Küster scheint mir sehr überzeugend zu sein. Er lässt sich aber nur auf solche Aminosäuren anwenden, die farbig sind und Indikatoreigenschaften besitzen, also z. B. nicht auf Aminoessigsäure. Wenn es aber, wie Küster gezeigt hat, in gewissen Fällen notwendig ist, die positiv und negativ geladene Zwitterform als Hauptform anzunehmen, so wird es wahrscheinlich, dass auch in manchen anderen Fällen dieselbe Sachlage besteht. Wenn man weiter bedenkt, dass essigsaures Ammoniak in wässeriger Lösung zu $99{\cdot}5\,\%$ als

$$NH_4^+ + CH_3COO^-$$

vorhanden ist und nur zu $0{\cdot}5\,\%$ in

$$NH_3 + CH_3COOH$$

hydrolysiert ist, so scheint es mir am einfachsten anzunehmen, dass Aminoessigsäure in wässeriger Lösung hauptsächlich als

$$^+NH_3 . CH_2 . COO^-$$

anwesend ist. Wir müssen doch erwarten, dass die Karboxylgruppe der Aminoessigsäure saure Eigenschaften, ungefähr wie Essigsäure, und die Aminogruppe basische Eigenschaften, ungefähr wie Ammoniak besitzen muss. Wir wollen deshalb versuchen, die Annahme einzuführen, dass die undissoziierten Moleküle der Aminosäuren gleichzeitig positiv und negativ geladen sind, und auf dieser Grundlage wollen wir die Dissoziationskonstanten der Aminosäuren zahlenmässig berechnen.

3. Nach der älteren Anschauung existiert eine Aminosäure

$$NH_2 . R . COOH$$

in wässerigen Lösungen in drei Formen: als Kation

$$^+NH_3 . R . COOH,$$

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **31**, 131 (1909).

als ungeladenes Molekül

$$NH_2 . R . COOH$$

und als Anion

$$NH_2 . R . COO^-.$$

Das Verhältnis zwischen diesen drei Formen variiert mit der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung. Es seien A^+, A und A^- die Konzentrationen dieser Formen und H^+, bzw. OH^- die Konzentrationen der Wasserstoffionen und der Hydroxylionen. Unter diesen Umständen wird die Säuredissoziationskonstante k_a definiert durch

$$\frac{A^- . H^+}{A} = k_a \tag{1}$$

und die Basendissoziationskonstante k_b durch

$$\frac{A^+ . OH^-}{A} = k_b. \tag{2}$$

Nach der neuen Anschauung existiert eine Aminosäure in Lösung teils als Kation $^+NH_3 . R . COOH$, bzw. Anion $NH_2 . R . COO^-$, wie oben, ausserdem aber als Zwitterion $^+NH_3 . R . COO^-$. Wir wollen die Konzentration der letzten Form mit A^{+-} bezeichnen[1]. Die Dissoziation der Karboxylgruppe erfolgt dann nach der Gleichung:

$$^+NH_3 . R . COOH = {}^+NH_3 . R . COO^- + H^+$$

und für die entsprechende Säuredissoziationskonstante K_s gilt

$$\frac{A^{+-} . H^+}{A^+} = K_s. \tag{3}$$

Die Dissoziation der Aminogruppe erfolgt nach

$$H_2O + NH_2 . R . COO^- = OH^- + {}^+NH_3 . R . COO^-$$

und für die entsprechende Basendissoziationskonstante K_B gilt

$$\frac{A^{+-} . OH^-}{A^-} = K_B. \tag{4}$$

Kennt man die alten k_a- und k_b-Werte, so ist es leicht, die neuen Dissoziationskonstanten K_s und K_B zu berechnen, denn A der alten

---

[1]) In Übereinstimmung mit der Hypothese, nach welcher Neutralsalze, wie $NaCl$, NH_4NO_3 vollständig ionisiert sind, berücksichtigen wir nicht die Form

$$\begin{array}{c} R . NH_3 \\ | \quad | \\ CO . O \end{array}$$

und in Einklang mit den herrschenden Anschauungen nehmen wir an, dass die Hydratation von $-NH_2$ zu $-NH_3 . OH$ gering ist.

Vorstellung ist gleich A^{+-} der neuen; aus (1), (2), (3) und (4) erhält man daher:

$$K_s = \frac{K_{H_2O}}{k_b}, \quad K_B = \frac{K_{H_2O}}{k_a}. \quad (5)$$

Hier bedeutet K_{H_2O} die Dissoziationskonstante des Wassers

$$K_{H_2O} = H^+ . OH^- .$$

Wenn eine Säure oder Base die Dissoziationskonstante K besitzt, so ist bekanntlich die Hydrolysenkonstante ihrer Salze gleich $\frac{K_{H_2O}}{K}$. Aus den Gleichungen (5) geht also hervor, dass K_s, die neue für die Karboxylgruppe charakteristische Dissoziationskonstante, identisch ist mit der Hydrolysenkonstante, die der alten Basendissoziationskonstante k_b entspricht, und ferner, dass K_B, die neue für die Aminogruppe charakteristische Dissoziationskonstante identisch ist mit der Hydrolysenkonstante, die der alten Säuredissoziationskonstante k_a entspricht. Durch die geänderte Auffassung der Konstitution des Aminosäuremoleküls wird die Konstante, die früher die Funktion der Aminogruppe darstellte, zu einer für die Karboxylgruppe charakteristischen Konstante und umgekehrt.

4. In der Tabelle 1 sind die Werte der alten und der neuen Dissoziationskonstanten für eine Reihe von Aminosäuren zusammengestellt, hauptsächlich nach dem oben zitierten Buch von Michaelis. Alle Konstanten sind als Potenzen von 10 angeführt, da diese Schreibweise meist die bequemste ist. Eigentlich genügt es, den numerischen Wert der Exponenten ($-\log K$) anzugeben, für welchen ich früher die Bezeichnung Stärkeexponent oder Dissoziationsexponent vorgeschlagen habe[1]. Zur Vermeidung von Missverständnissen werden jedoch in der Tabelle 1 die ganzen Potenzausdrücke verzeichnet. Für die Dissoziationskonstante des Wassers bei 25° wurde mit dem Wert $10^{-13.90}$ gerechnet.

Bei der Umrechnung der alten k-Werte auf die neuen K-Werte stösst man bei Lysin, Arginin und Histidin auf eine Schwierigkeit. Die Strukturformeln dieser Stoffe zeigen, dass sie eine Säurefunktion und zwei Basenfunktionen besitzen. Man darf daher nicht beide alte Basenkonstanten in Säurekonstanten umrechnen. Die erste Basenkonstante ist unverändert in das neue System übergeführt worden, die Säurekonstante wurde in die zweite Basenkonstante und die zweite

[1] Zeitschr. f. analyt. Chemie 56, 20 (1917).

Tabelle 1.

Dissoziationskonstanten einiger Aminosäuren bei 25°.

		k_a	k_b	K_s	K_B
Glycin		$10^{-9.75}$	$10^{-11.57}$	$10^{-2.33}$	$10^{-4.15}$
Methylglycin		$10^{-9.89}$	$10^{-11.75}$	$10^{-2.15}$	$10^{-4.01}$
Dimethylglycin		$10^{-9.85}$	$10^{-11.97}$	$10^{-1.93}$	$10^{-4.05}$
Betain		ca. 10^{-14}	$10^{-12.66}$	$10^{-1.34}$	ca. 1
Alanin		$10^{-9.72}$	$10^{-11.29}$	$10^{-2.61}$	$10^{-4.18}$
Leucin		$10^{-9.75}$	$10^{-11.64}$	$10^{-2.26}$	$10^{-4.15}$
Phenylalanin		$10^{-8.60}$	$10^{-11.89}$	$10^{-2.01}$	$10^{-5.30}$
Tyrosin		$10^{-8.40}$	$10^{-11.39}$	$10^{-2.51}$	$10^{-5.50}$
Glycylglycin		$10^{-7.74}$	$10^{-10.70}$	$10^{-3.20}$	$10^{-6.16}$
Alanylglycin		$10^{-7.74}$	$10^{-10.70}$	$10^{-3.20}$	$10^{-6.16}$
Leucylglycin		$10^{-7.82}$	$10^{-10.52}$	$10^{-3.38}$	$10^{-6.08}$
Taurin		$10^{-8.8}$	ca. 10^{-14}	ca. 1	$10^{-5.1}$
Asparagin		$10^{-8.87}$	$10^{-11.82}$	$10^{-2.08}$	$10^{-5.03}$
Lysin	1. Stufe	10^{-12}	$< 10^{-6.96}$	$10^{-1.94}$	$10^{-1.9}$
	2. Stufe	—	$10^{-11.96}$	—	$10^{-6.96}$
Arginin	1. Stufe	$< 10^{-13.96}$	$10^{-7.0}$	$10^{-2.24}$	> 1
	2. Stufe	—	$10^{-11.66}$	—	$10^{-6.9}$
Histidin	1. Stufe	$10^{-8.66}$	$10^{-8.24}$	$10^{-1.60}$	$10^{-5.24}$
	2. Stufe	—	$10^{-12.30}$	—	$10^{-8.24}$
Asparaginsäure	1. Stufe	$10^{-3.82}$	$10^{-11.92}$	$10^{-1.98}$	$10^{-1.8}$
	2. Stufe	$10^{-12.1}$	—	$10^{-3.82}$	—

Basenkonstante in die Säurekonstante umgerechnet. Hierbei ist folgender Gedankengang leitend gewesen.

Aus den experimentellen Daten ergeben sich immer **eindeutig** die H^+-Konzentrationen a_1, a_2, a_3 . . ., in deren Nähe der Ampholyt Pufferwirkung besitzt und ihren Dissoziationszustand mit der H^+-Konzentration ändert. Wenn die Pufferwirkung bei $p_H = a$ durch eine Säuregruppe im Molekül bedingt wird, so ist die Säurekonstante dieser Gruppe gleich a, und wenn sie durch eine basische Gruppe bedingt wird, ist die Basenkonstante gleich $\frac{K_{H_2O}}{a}$. Aus den Konstanten der Literatur kann man nach diesem Prinzip die a-Werte berechnen und sie dann wieder nach Wunsch in Säure- oder Basenkonstanten umrechnen.

Für **Lysin** findet man in der Literatur

$$k_b\,(2.\ \text{Stufe}) = 10^{-11.96},\quad k_b\,(1.\ \text{Stufe}) < 10^{-6.96},\quad k_a = 10^{-12}.$$

Daraus ergibt sich

$$a_1 = 10^{-1.94},\quad a_2 > 10^{-6.94},\quad a_3 = 10^{-12}.$$

Wenn man annimmt, dass bei diesen, nach fallender H^+-Konzentration geordneten Werten die Wasserstoffionen des Lysins in folgender Reihenfolge abgespalten werden:

$$\begin{array}{lllllll} C_4H_8 . NH_3^+ & & C_4H_8 . NH_3^+ & & C_4H_8 . NH_2 & & C_4H_8 . NH_2 \\ | & & | & & | & & | \\ CH . NH_3^+ & \rightarrow & CH . NH_3^+ & \rightarrow & CH . NH_3^+ & \rightarrow & CH . NH_2 \\ | & & | & & | & & | \\ COOH & & COO^- & & COO^- & & COO^-, \end{array}$$

dann sind die entsprechenden Dissoziationskonstanten:

$$K_s = 10^{-1.94}, \quad K_B \,(2.\ \text{Stufe}) < 10^{-6.96}, \quad K_B \,(1.\ \text{Stufe}) = 10^{-1.9}.$$

Für den dreiwertigen Ampholyt **Asparaginsäure** werden in der Literatur nur zwei Konstanten angegeben, eine Säurekonstante k_a und eine Basenkonstante k_b. Die zwei a-Werte, die diesen Konstanten entsprechen, sind $a_1 = 10^{-1.98}$ und $a_2 = 10^{-3.82}$. Es liegen indessen Angaben von Winkelblech[1]) vor, welche die H^+-Konzentration für ein drittes Umschlagsgebiet zu berechnen gestatten. Winkelblech hat die Leitfähigkeit von Asparaginsäure $+ 2\,NaOH$ gemessen, aber die Resultate falsch gedeutet. Aus seinen Messungen berechne ich k_a (2. Stufe) $= 10^{-12.1}$, also $a_3 = 10^{-12.1}$. Wenn man annimmt, dass die Wasserstoffionen vom Kation der Asparaginsäure in folgender Reihenfolge abgespalten werden:

$$\begin{array}{lllllll} COOH & & COO^- & & COO^- & & COO^- \\ | & & | & & | & & | \\ CH . NH_3^+ & \rightarrow & CH . NH_3^+ & \rightarrow & CH . NH_3^+ & \rightarrow & CH . NH_2 \\ | & & | & & | & & | \\ CH_2 & & CH_2 & & CH_2 & & CH_2 \\ | & & | & & | & & | \\ COOH & & COOH & & COO^- & & COO^-, \end{array}$$

dann ergibt sich aus den drei oben angeführten a-Werten:

$$K_s \,(1.\ \text{Stufe}) = 10^{-1.98}; \quad K_s \,(2.\ \text{Stufe}) = 10^{-3.82}; \quad K_B = 10^{-1.8}.$$

5. Wir wollen nun zunächst die Zahlenwerte der alten und der neuen **Säurekonstanten** betrachten. Nach den alten k_a-Werten gerechnet, besitzen die meisten der genannten Aminosäuren Säurekonstanten von etwa 10^{-8} bis 10^{-10}; Arginin und Betain sind noch schwächer, und nur Asparaginsäure ist stärker sauer. Diese Werte sind aber sehr unwahrscheinlich; denn diese Säuren sind alle mit Ausnahme von Taurin **Karbonsäuren** und die meisten der bekannten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 566 (1901).

Karbonsäuren haben Säurekonstanten von der Grössenordnung 10^{-2} bis 10^{-5}. Taurin ist eine Sulfonsäure, und da diese Säuren gewöhnlich ebenso stark wie Schwefelsäure sind (k = etwa 1), ist auch der für Taurin gefundene Wert ($10^{-8\cdot8}$) sehr merkwürdig. Dass die Zahlenwerte von k_a und k_b schwer zu verstehen sind, ist schon von Winkelblech[1]) bemerkt worden.

Nach der neuen Anschauungsweise erhalten die Säurekonstanten Werte von etwa $10^{-1\cdot5}$ bis $10^{-3\cdot5}$. Diese Werte liegen zwar etwas höher als diejenigen, die man gewöhnlich bei Karbonsäuren begegnet; eine gewisse Verstärkung der Säurefunktion der Karboxylgruppe ist aber bei diesen Aminosäuren auch zu erwarten. Wenn man das Dissoziationsschema der Essigsäure mit dem der Karboxylgruppe des Glycins vergleicht:

$$CH_3 . COOH = CH_3 . COO^- + H^+$$
$$^+NH_3 . CH_2 . COOH = {}^+NH_3 . CH_2 . COO^- + H^+,$$

so wird sogleich ersichtlich, dass die positiv geladene Ammoniumgruppe des Glycins durch ihre elektrische Abstossung die Abspaltung des Wasserstoffions erleichtern und so die Azidität der Karboxylgruppe erhöhen muss. Bei den zweibasischen Säuren kennen wir die entgegengesetzte Wirkung einer negativ elektrischen Ladung auf die Abspaltung von Wasserstoffionen. Die zweite Dissoziationskonstante in diesen Säuren ist gewöhnlich 10 bis 10000 mal kleiner als die erste. Wenn wir die beiden Dissoziationsgleichungen z. B. der Malonsäure vergleichen:

$$COOH . CH_2 . COOH = COOH . CH_2 . COO^- + H^+$$
$$COOH . CH_2 . COO^- = COO^- . CH_2 . COO^- + H^+,$$

so sehen wir, dass man die Kleinheit der zweiten Dissoziationskonstante als eine Folge der anziehenden Wirkung der ersten, negativ geladenen Karboxylgruppe auf das Wasserstoffion der zweiten betrachten kann.

Interessant ist es zu sehen, dass die Säurefunktion einer Aminokarbonsäure, wie zu erwarten war, um so stärker ist, je näher die Karboxylgruppe an der positiv geladenen Aminogruppe sitzt. Für Dipeptide, z. B. Glycylglycin

$$^+NH_3 . CH_2 . CO . NH . CH_2 . COO^-$$

mit ihren weit entfernten Gruppen, ist K_s ungefähr 10 mal kleiner als für die α-Aminosäuren mit benachbarten $COOH$- und NH_2-Gruppen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 36, 586 ff. (1901).

Die grosse Stärke der ersten Säurefunktion in Asparaginsäure erklärt sich dadurch, dass bei der Dissoziation der ersten Karboxylgruppe

$$\begin{matrix} {}^{+}NH_3 . CH . COOH \\ | \\ CH_2 . COOH \end{matrix} = \begin{matrix} {}^{+}NH_3 . CH . COO^{-} + H^{+} \\ | \\ CH_2 . COOH \end{matrix}$$

nicht nur die positiv geladene Ammoniumgruppe verstärkend wirkt, sondern auch die zweite, noch nicht dissoziierte Karboxylgruppe. In den Diaminomonokarbonsäuren, wie Lysin, Arginin, Histidin, besitzt die Karboxylgruppe deshalb einen sehr starken sauren Charakter ($K_s = 10^{-1 \cdot 6}$ bis $10^{-2 \cdot 2}$), weil hier zwei positiv geladene Ammoniumgruppen verstärkend wirken, z. B. in Lysin:

$${}^{+}NH_3 . C_4H_8 . CHNH_3^{+} . COOH = {}^{+}NH_3 . C_4H_8 . CHNH_3^{+} . COO^{-} + H^{+}.$$

Dass für Taurin K_s etwa 1 ist, steht in schönster Übereinstimmung mit der Sulfonsäurenatur dieses Körpers.

Unerwartet ist nur die verstärkende Wirkung, die durch die Einführung von Methylgruppen in die Aminogruppe des Glycins auf die saure Funktion der Karboxylgruppe ausgeübt wird.

6. Nachdem wir nun die Vorteile der neuen Anschauungsweise bei den Säurekonstanten erörtert haben, gehen wir zu den Basenkonstanten über. Die alten k_b-Werte liegen für die meisten aliphatischen Aminosäuren zwischen 10^{-10} und 10^{-12}; für Taurin ist $k_b = 10^{-14}$. Die Aminogruppen sollten hiernach 10^6 bis 10^{10} mal weniger basisch sein als Ammoniak und aliphatische Amine, deren Dissoziationskonstanten in der Nähe von 10^{-4} liegen. Selbst von Betain, das eine quaternäre Ammoniumgruppe besitzt, und von Arginin, das ein Derivat der alkaliähnlichen Base Guanidin ist, sollte die basische Funktion sehr schwach sein.

Gänzlich geklärt erscheint aber die Sachlage, wenn man die neuen K_B-Werte betrachtet. Hier finden wir nämlich den alkaliähnlichen Charakter der basischen Gruppen von Betain und Arginin dadurch ausgedrückt, dass die K_B-Werte gleich 1 oder noch grösser sind. Glycin und die anderen aliphatischen α-Aminosäuren besitzen Basenkonstanten von etwa 10^{-4} bis 10^{-5}, also ungefähr wie Ammoniak und aliphatische Amine. In den Dipeptiden z. B. Glycylglycin:

$$H_2O + NH_2 . CH_2 . CO . NH . CH_2 . COO^{-}$$
$$= OH^{-} + {}^{+}NH_3 . CH_2 . CO . NH . CH_2 . COO^{-}$$

wirkt offenbar die Peptidbindung ziemlich stark elektronegativ[1]), denn

[1]) „Elektronegativ" wird hier, wie gewöhnlich in der Chemie, in der Bedeutung säureverstärkend oder basenschwächend benutzt.

für diese Stoffe ist K_B kleiner als 10^{-6}. In Phenylalanin und Tyrosin ist es der Benzolkern, der elektronegativ wirkt ($K_B = 10^{-5.3}$ bzw. $10^{-5.5}$).

Bei Asparaginsäure ist K_B ungewöhnlich gross (etwa $10^{-1.9}$). Das Dissoziationsschema ist hier:

$$\begin{array}{l} H_2O + NH_2 . \underset{\textstyle CH_2 . COO^-}{\overset{|}{CH}} . COO^- \end{array} = \begin{array}{l} OH^- + {}^+NH_3 . \underset{\textstyle CH_2 . COO^-}{\overset{|}{CH}} . COO^- \end{array}.$$

Die zwei negativ geladenen Karboxylgruppen müssen die Aufnahme eines Wasserstoffions an der Aminogruppe bedeutend erleichtern und sie dadurch stärker basisch machen. Auch für Lysin ist die erste Basenkonstante sehr gross ($K_{B_1} = 10^{-1.94}$). Sein Dissoziationsschema ist:

$$\begin{array}{l} C_4H_8 . NH_2 \\ | \\ CH . NH_2 + H_2O \\ | \\ COO^- \end{array} = \begin{array}{l} C_4H_8 . NH_2 \\ | \\ CH . NH_3^+ + OH^- \\ | \\ COO^- \end{array}.$$

Ausser der negativ geladenen Karboxylgruppe wirkt hier auch die endständige Aminogruppe in elektropositivem Sinne und vergrössert K_{B_1}. Umgekehrt muss bei der Ionisation der zweiten Aminogruppe:

$$\begin{array}{l} C_4H_8 . NH_2 + H_2O \\ | \\ CH . NH_3^+ \\ | \\ COO^- \end{array} = \begin{array}{l} C_4H_8 . NH_3^+ + OH^- \\ | \\ CH . NH_3^+ \\ | \\ COO^- \end{array}$$

die positiv geladene α-Ammoniumgruppe den Wert von K_{B_2} vermindern ($K_{B_2} = 10^{-6.94}$). Dass die Aminogruppe elektropositiv, die Ammoniumgruppe aber elektronegativ wirkt, darf nicht überraschen, da ein ähnliches Phänomen bei den Dikarbonsäuren gut bekannt ist. Für Malonsäure ist z. B. die erste Dissoziationskonstante grösser und die zweite kleiner als für Essigsäure. Eine undissoziierte Karboxylgruppe wirkt also elektronegativ, eine ionisierte Karboxylgruppe dagegen elektropositiv.

Dass die zweite Basenkonstante von Histidin:

$$CH \begin{array}{l} \diagup N \text{——} C . CH_2 . CHNH_3^+ . COO^- \\ \qquad\qquad \| \\ \diagdown NH \text{—} CH \end{array}$$

klein ist ($10^{-8.24}$), musste man erwarten, da die zweite basische Funktion von dem nur schwach basischen Glyoxalinring herrührt. Dass

auch die erste Basenkonstante ziemlich klein ist ($10^{-6 \cdot 9}$), zeigt, dass der Glyoxalinring einen ausgesprochen elektronegativen Einfluss auf die α-Aminogruppe ausübt.

7. Im grossen und ganzen darf man sagen, dass die Annahme der Zwitterionkonstitution zu Werten für die Dissoziationskonstanten der besprochenen Aminosäuren führt, die ausgezeichnet mit ihren Strukturformeln übereinstimmen, was bei den alten Dissoziationskonstanten nicht der Fall war. Hieraus kann man schliessen, dass diese Aminosäuren wirklich hauptsächlich als Zwitterionen vorhanden sein müssen, ähnlich wie es schon früher Küster für Methylorange gefunden hat.

Dass dieser Schluss nicht früher gezogen wurde, erklärt sich in folgender Weise. Man hat berechnet, dass Salze von Säuren und Basen mit Dissoziationskonstanten, wie k_a und k_b, fast vollständig hydrolysiert sein sollen, und daraus geschlossen, dass Zwitterionen, welche die nicht hydrolysierte Salzform repräsentieren, nicht vorhanden sein können. Dabei hat man aber übersehen, dass die Dissoziationskonstanten ganz andere Werte erhalten, wenn man eine Zwitterionkonstitution annimmt[1]).

Die aliphatischen Aminosäuren sind innere Salze einer Säuregruppe mit einer Basengruppe in demselben Molekül. Sie sind mit einem Salz wie Ammoniumacetet nahe verwandt. Ebensowenig wie die alkalisch reagierenden Acetale als Basen oder die sauer reagierenden Ammoniumsalze als Säuren betrachtet werden, soll man die Aminosäuren als Säuren und gleichzeitig als Basen auffassen. Alle diese Verbindungen sind Körper, in welchen saure und basische Gruppen miteinander salzbildend gewirkt haben, und ihre sauren bzw. alkalischen Reaktionen sind durch Hydrolyse zu erklären.

Die alte Säurekonstante der Aminosäuren k_a ist nicht die Dissoziationskonstante einer Karboxylgruppe, sondern eine Hydrolysenkonstante, die der Aminogruppe entspricht, und die frühere Basenkonstante k_b ist nicht die Dissoziationskonstante der Aminogruppe, sondern eine der Karboxylgruppe entsprechende Hydrolysenkonstante.

Wenn man den Einfluss der H^+-Konzentration auf das Mengenverhältnis zwischen der freien, undissoziierten Aminosäure und ihrem Kation und Anion berechnen will, so kann man ebensogut (1) und (2)

[1]) Vgl. Walker, Proc. Chem. Soc. London **10**, 94 (1894); Winkelblech, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 592 (1901); Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl., S. 62 (1922).

mit k_a und k_b, wie (3) und (4) mit K_s und K_B benutzen. Die zwei Systeme sind in rechnerischer Beziehung völlig gleichwertig. Der Vorzug der Gleichungen (3) und (4) und der Konstanten K_s und K_B besteht nur darin, dass in diesem System die Werte der Konstanten im Einklang sind mit den Dissoziationskonstanten, die man für andere Karbonsäuren (bzw. Sulfonsäuren) und Amine gefunden hat. Wenn wir gewohnt wären, die Stärke einer Säure durch die Hydrolysenkonstante ihres Natriumsalzes und die Stärke einer Base durch die Hydrolysenkonstante ihres Chlorids auszudrücken, dann wäre es auch das natürlichste, nicht K_s und K_B, sondern k_a und k_b zur Angabe der Säure- und Basenfunktionen der Aminosäuren zu benützen.

8. Schon im Jahre 1867 hat Erlenmeyer für Taurin eine ringförmige Formel mit fünfwertigem Stickstoff vorgeschlagen, und 1875 hat er[1]) den Aminokarbonsäuren, zumindest den α-Aminokarbonsäuren, eine ähnliche Ringformel beigelegt.

Später haben auch andere Forscher aus dem chemischen Verhalten der Aminosäuren auf eine ringförmige Formel geschlossen. Ich möchte besonders eine interessante Arbeit von Marckwald, Neumark und Stelzer[2]) hervorheben. Da die Aminosäuren der Fettreihe nicht leicht und glatt mit Senfölen reagieren, während alle anderen primären Amine sich in der Kälte mit grosser Heftigkeit mit Senfölen zu vereinigen pflegen, schliesst Marckwald in dieser Arbeit, dass Aminosäuren keine freie Aminogruppe enthalten, sondern salzartige Körper von ringförmiger Konstitution sind. Er findet diese Anschauung dadurch bestätigt, dass in alkalischer Lösung alle von ihm untersuchten Aminosäuren bereits in der Kälte, unter starker Erhitzung mit allen Senfölen reagieren. In alkalischer Lösung sind sie nämlich unzweifelhaft als Salze mit freier Aminogruppe

$$NH_2 . R . COO . Na$$

vorhanden.

In die Sprache der Ionentheorie übersetzt, wird die Ringformel zu der Zwitterionformel von Bredig und Küster, und wir können deshalb die Arbeit von Marckwald als ein wichtiges Argument für die Zwitterionnatur der aliphatischen Amine betrachten.

Eine gewisse Bestätigung der Zwitterionformel ergibt sich auch aus dem Verhalten der Aminosäuren gegen Formaldehyd bei Sörensens „Formoltitration"[3]). Bei dieser Titrierung macht man die Lösung zu-

[1]) Lieb. Ann. **176**, 349 (1875).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3279 (1891).
[3]) Biochem. Zeitschr. **7**, 43 (1907).

erst neutral gegen Lakmus, setzt dann überschüssigen Formaldehyd hinzu und titriert mit Lauge unter Anwendung von Phenolphthalein bis zu stark roter Farbe ($p_H > 9$). Der Laugenverbrauch gibt dann ein Mass für die anwesenden Aminogruppen. Formaldehyd wirkt bei dieser Bestimmungsmethode, indem er mit den Aminogruppen Methylenverbindungen bildet und so die basischen Eigenschaften dieser Gruppen verdeckt.

Die aliphatischen Aminosäuren besitzen zwei p_H-Gebiete, in welchen sie Pufferwirkungen ausüben. Das eine liegt auf der sauren Seite bei $p_H =$ etwa 4, das andere auf der basischen bei $p_H =$ etwa 10. Nach der alten Vorstellung, die ihren Ausdruck in der Formel

$$NH_2 . R . COOH$$

findet, verursacht die Aminogruppe die Pufferwirkung bei $p_H =$ etwa 4 und die Karboxylgruppe diejenige bei $p_H =$ etwa 10. Nach der neuen Anschauungsweise, wonach den freien Aminosäuren die Formel

$$^{+}NH_3 . R . COO^{-}$$

zukommt, verhält es sich gerade umgekehrt. Durch Zusatz von Formaldehyd verschwindet die Pufferwirkung bei $p_H =$ etwa 10; sonst hätte man ja nicht nach Sörensen bis $p_H \lesseqgtr 9$ titrieren und dabei einen hinreichend scharfen Umschlag finden können. Es ist daher das natürlichste anzunehmen, dass die Aminogruppe die Pufferwirkung bei $p_H =$ etwa 10 verursacht und dass folglich die Formel der freien Aminosäure $^{+}NH_3 . R . COO^{-}$ ist.

Noch überzeugender ist folgende Überlegung. Sörensen hat gezeigt, dass es bei der Formoltitration notwendig ist, bis zu stark alkalischer Reaktion zu titrieren, weil die Bindung der Aminogruppe durch Formaldehyd erst in stark alkalischer Lösung vollständig wird. Er formuliert den Umsatz für Alanin:

$$\begin{array}{llll} CH_3 & & CH_3 & \\ | & & | & \\ CH . NH_2 & + CH_2O \rightleftarrows & CH . N : CH_2 & + H_2O \\ | & & | & \\ COOH & + KOH & COOK & + H_2O. \end{array}$$

Nach diesem Schema ist es nicht unmittelbar verständlich, warum die Aminogruppe erst bei stark alkalischer Reaktion von überschüssigem Formaldehyd vollständig abgesättigt wird. Wenn eine freie Aminogrupe in der Aminosäure vorhanden wäre, so würde man erwarten, dass die Bildung einer Methylenverbindung schon in neutraler Lösung ungefähr ebenso vollständig wie in alkalischer vor sich ginge. Kaliumhydroxyd

greift ja nicht wie Formaldehyd die Aminogruppe an, sondern eine andere Stelle des Moleküls.

Einleuchtend wird aber das Verhalten der Aminosäuren, wenn man für sie die Formel $^+NH_3 . R . COO^-$ annimmt. Nach dieser Auffassung entsteht nämlich die freie Aminogruppe erst dann, wenn die Aminosäure in alkalischer Lösung zu dem Anion $NH_2 . R . COO^-$ umgewandelt wird. Vor dieser Freilegung der Aminogruppe kann die Bildung der Methylenverbindung nicht vollständig werden.

Die partielle Bildung der Formaldehydverbindung schon ohne Zusatz von Lauge ist wohl so zu deuten, dass neben $^+NH_3 . R . COO^-$ auch etwas $NH_2 . R . COOH$ anwesend ist.

9. Genau gesprochen, enthält die Lösung einer Aminosäure sowohl $^+NH_3 . R . COO^-$ wie auch $NH_2 . R . COOH$. Was wir festgestellt haben, ist nur, dass die Zwitterionform bei den besprochenen Aminosäuren weitaus überwiegt. Es wäre von Interesse, das Mengenverhältnis dieser Formen auch zahlenmässig zu ermitteln. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist dieses Verhältnis in verdünnter, wässeriger Lösung für jede Aminosäure eine Konstante, unabhängig von den sonstigen gelösten Stoffen, insbesondere unabhängig von der H^+-Konzentration. Wir wollen uns nun die Aufgabe stellen, aus den Dissoziationskonstanten den Wert dieses konstanten Verhältnisses zu schätzen.

Wir werden dabei von der Annahme ausgehen, dass der Säurecharakter der Karboxylgruppe von dem Ionisationszustand der Aminogruppe nicht erheblich abhängig ist. Diese Voraussetzung bedeutet, dass die Säuren

$$^+NH_3 . CH_2 . COOH \quad \text{und} \quad NH_2 . CH_2 . COOH$$

ungefähr gleich stark sind. Die Annahme ist gewiss nur mit grober Annäherung gültig; denn je näher die Aminogruppe zur Karboxylgruppe sitzt, desto mehr wird durch ihren Übergang in eine positiv geladene Ammoniumgruppe die Säurefunktion verstärkt. Ist K_1 die Dissoziationskonstante der Säure $^+NH_3 . CH_2 . COOH$ und K_2 die Dissoziationskonstante der Säure $NH_2 . CH_2 . COOH$, so können wir setzen

$$K_1 = n . K_2, \tag{6}$$

wo n eine Zahl zwischen 1 und 10000 ist, die wir vorläufig für die verschiedenen Aminosäuren nur grob schätzen können.

Nimmt man an, dass in der Lösung sowohl $NH_2 . CH_2 . COOH$ wie $^+NH_3 . CH_2 . COO^-$ vorkommen, so müssen die Gleichungen, durch welche k_a, k_b, K_s und K_B bestimmt sind, in folgender Weise geschrieben werden:

$$k_a = \frac{A^- . H^+}{A + A^{+-}}, \tag{7}$$

$$k_b = \frac{A^+ . OH^-}{A + A^{+-}}, \tag{8}$$

$$K_s = \frac{(A + A^{+-}) H^+}{A^+}, \tag{9}$$

$$K_B = \frac{(A + A^{+-}) OH^-}{A^-}. \tag{10}$$

Das Mengenverhältnis zwischen den beiden Formen der undissoziierten Aminosäure wollen wir mit x bezeichnen:

$$x = \frac{A}{A + A^{+-}}, \quad 1 - x = \frac{A^{+-}}{A + A^{+-}}. \tag{11}$$

Für die Dissoziationskonstante K_1 der Säure $^+NH_3 . CH_2 . COOH$ erhalten wir dann:

$$K_1 = \frac{A^{+-}\, H^+}{A^+} = (1 - x) K_s \tag{12}$$

und für die Dissoziationskonstante K_2 der Säure $NH_2 . CH_2 . COOH$:

$$K_2 = \frac{A^- . H^+}{A} = \frac{A^- . K_{H_2O}}{A . OH^-} = \frac{K_{H_2O}}{x . K_B}. \tag{13}$$

Aus (6), (12) und (13) erhält man:

$$x(1 - x) = n \frac{K_{H_2O}}{K_s K_B} \tag{14}$$

und durch Einführung von k_a und k_b:

$$x(1 - x) = n \cdot \frac{k_a \cdot k_b}{K_{H_2O}}. \tag{15}$$

Wie ersichtlich, hat Gleichung (14) keine eindeutige Lösung. Wenn a die Gleichung befriedigt, wird dies auch $1 - a$ tun. Finden wir z. B. $x = 0{\cdot}001$, so wird auch $x = 0{\cdot}999$ die Gleichung befriedigen. Um zwischen diesen zwei Werten zu entscheiden, müssen wir untersuchen, ob k_a und k_b oder K_s und K_B die besten Ausdrücke für die sauren und basischen Eigenschaften eines Körpers von der betreffenden Konstitution sind. Erst dann können wir entscheiden, ob $99{\cdot}9\,\%$ als $^+NH_3 . R . COO^-$ oder als $NH_2 . R . COOH$ vorhanden sind.

Gleichung (15) gibt die Erklärung einer Beobachtung von Michaelis[1]), nach welcher Ampholyte mit $k_a \cdot k_b = K_{H_2O} = 10^{-14}$ und erst recht

[1]) Loc. cit., S. 55.

solche mit noch grösserem $k_a \cdot k_b$ nicht in der Natur vorkommen. Nach (15) ist:

$$k_a \cdot k_b = \frac{x(1-x)}{n} \cdot K_{H_2O}.$$

Da $x(1-x)$ höchstens gleich $^1/_4$ werden kann, und n nach unseren molekulartheoretischen Überlegungen grösser als 1 sein muss, so kann das Produkt $k_a \cdot k_b$ höchstens bis $^1/_4 K_{H_2O}$ steigen. Für $K_s \cdot K_B$ gilt analog, dass es nicht kleiner als $4 K_{H_2O}$ werden kann. Bei einer α-Aminosäure, in der die Aminogruppe und die Karboxylgruppe benachbart sind, und n deshalb gross ist, muss $k_a \cdot k_b$ weit kleiner als $^1/_4 K_{H_2O}$ sein. In den Polypeptiden und den Eiweisskörpern können Aminogruppen und Karboxylgruppen so weit voneinander liegen, dass sie einander kaum beeinflussen; hier wird n sich 1 nähern und $k_a \cdot k_b$ bis $^1/_4 K_{H_2O}$ steigen können. Damit ist aber nicht gesagt, dass sie so hoch steigen muss.

Die zwei identischen Ausdrücke

$$\frac{K_s \cdot K_B}{4 K_{H_2O}} \quad \text{und} \quad \frac{K_{H_2O}}{4 k_a \cdot k_b},$$

die immer grösser als 1 sind, haben eine anschauliche Bedeutung. Ihre Quadratwurzel gibt für den isoelektrischen Punkt das Mengenverhältnis zwischen dem freien undissoziierten Ampholyten $(A + A^{+-})$ und dem als Kation und Anion vorhandenen $(A^+ + A^-)$ an. Auch dieser Bruch kann also nicht unter 1 sinken. Am isoelektrischen Punkt sind deshalb immer wenigstens 50% des Ampholyten undissoziiert vorhanden.

10. In Tabelle 2 sind für einige Aminosäuren die Werte von K_s, K_B und $K_{H_2O} : (K_s \cdot K_B)$ angegeben; weiter die geschätzten Werte von n und schliesslich die nach (14) berechneten Werte von x. Für alle Aminosäuren der Tabelle folgt aus unseren früheren Betrachtungen, dass sie vorzugsweise als $^+NH_3 . R . COO^-$ vorhanden sind. Von den zwei mathematisch möglichen Werten für x ist deshalb der kleinere zu wählen.

Tabelle 2.

	K_s	K_B	$\frac{K_{H_2O}}{K_s K_B}$	n	x
Dimethylglycin . . .	$10^{-1.83}$	$10^{-4.05}$	$10^{-7.92}$	10^4	$10^{-3.92}$
Glycin	$10^{-2.33}$	$10^{-4.15}$	$10^{-7.42}$	10^4	$10^{-3.42}$
Phenylalanin	$10^{-2.01}$	$10^{-5.30}$	$10^{-6.59}$	10^4	$10^{-2.59}$
Glycylglycin	$10^{-3.20}$	$10^{-6.16}$	$10^{-4.54}$	10^2	$10^{-2.54}$

Für α-Aminosäuren wurde in dieser Tabelle n gleich 10^4 gesetzt, für Dipeptide gleich 10^2. Diese Werte wurden in folgender Weise geschätzt. In den Dissoziationskonstanten der Dikarbonsäuren, namentlich der symmetrischen, haben wir ein Material, aus welchem die Wirkung einer negativen Ladung auf die Dissoziationskonstante einer Karboxylgruppe ersichtlich ist. Bei der Dissoziation der ersten Karboxylgruppe ist das dissoziierende Molekül nämlich neutral, und bei der Dissoziation der zweiten negativ geladen[1]). Wir dürfen annehmen, dass die positive Aufladung einer NH_2-Gruppe zu einer $^+NH_3$-Gruppe die Säurekonstante einer Karboxylgruppe ungefähr ebenso stark vergrössert, wie die negative Aufladung einer $COOH$-Gruppe zu einer COO^--Gruppe sie verkleinert. Nun ist das Verhältnis $\frac{K_1}{K_2}$ zwischen den zwei Säurekonstanten bei Dikarbonsäuren nie grösser als 54000 (Wert für Maleinsäure). Für Oxalsäure ist das Verhältnis 780 und für Bernsteinsäure nur 25. Hiernach dürfen wir wohl mit Recht die n-Werte der Tabelle 2 als obere Grenzen betrachten. Selbst bei Benutzung dieser hohen Werte für n findet man nun $^+NH_3 . R . COO^-$ dermassen vorherrschend, dass von der Form $NH_2 . R . COOH$ nur 0·1 bis $3\,^0/_{00}$ anwesend sind.

Wenn K_s oder K_B in der Nähe von 1 liegt, so darf die Formel (14) nur mit einem gewissen Vorbehalt angewandt werden. In solchen Fällen handelt es sich um starke Elektrolyte, deren wirkliche Dissoziationskonstanten viel höher sind als die nach den bisher gebräuchlichen Methoden berechneten. Die Zwitterionform herrscht deshalb vollständiger vor, als man mit den gebräuchlichen Konstanten nach (14) berechnet. Solche Fälle liegen bei Betain und Taurin vor. Für Betain ist ja überhaupt nur die Form $^+N(CH_3)_3 . CH_2 . COO^-$ möglich, da die andere Form $(CH_3)_2N . CH_2 . COO . CH_3$ gut bekannt ist und ganz andere Eigenschaften als Betain aufweist.

Die vorstehenden Entwicklungen gingen aus einer Untersuchung der Säurefunktion der Verbindungen

$$^+NH_3 . R . COOH \quad \text{und} \quad NH_2 . R . COOH$$

hervor. Man hätte natürlich ebensogut die Basenfunktion der Verbindungen

$$NH_2 . R . COOH \quad \text{und} \quad NH_2 . R . COO^-$$

---

[1]) Wie in einer folgenden Abhandlung gezeigt werden soll, ist es doch nur die Abnahme von K_2 unter $^1/_4 K_1$, die durch Ladungsbeeinflussung zu erklären ist.

betrachten können. Da man auf beiden Wegen zum gleichen Resultat kommen muss, können wir schliessen, dass der Übergang der Karboxylgruppe in die geladene Form die Basenfunktion der Aminogruppe in genau demselben Masse verstärkt, als durch den Übergang der Aminogruppe in die geladene Form die Säurefunktion der Karboxylgruppe vergrössert wird.

11. Bei **aromatischen** Aminosäuren liegen die Verhältnisse etwas anders als bei den aliphatischen. In Tabelle 3 sind die Dissoziationskonstanten einiger aromatischer Aminosäuren zusammengestellt.

Tabelle 3.
Dissoziationskonstanten aromatischer Aminosäuren bei 25°.

	k_a	k_b	K_s	K_B
o-Aminobenzoesäure	$10^{-4.98}$	$10^{-11.86}$	$10^{-2.04}$	$10^{-8.92}$
m- „	$10^{-4.92}$	$10^{-10.63}$	$10^{-3.27}$	$10^{-8.98}$
p- „	$10^{-4.80}$	$10^{-11.92}$	$10^{-1.98}$	$10^{-9.10}$
o-Benzbetain	$< 10^{-14}$	$10^{-12.55}$	$10^{-1.35}$	$10^{0.1}$
m- „	$< 10^{-14}$	$10^{-10.47}$	$10^{-3.43}$	$10^{0.1}$
p- „	ca. 10^{-14}	$10^{-10.49}$	$10^{-3.41}$	ca. $10^{0.1}$
o-Aminobenzolsulfonsäure	$10^{-2.48}$	—	—	$10^{-12.42}$
m- „	$10^{-3.73}$	—	—	$10^{-10.17}$
p- „	$10^{-3.24}$	—	—	$10^{-10.64}$

Wir wollen zuerst die Aminobenzoesäuren betrachten. Ihre k_a- und k_b-Werte haben recht plausible Grössen, was für die Formel $NH_2 . C_6H_4 . COOH$ spricht. Für Benzoesäure selbst ist die Dissoziationskonstante $10^{-4.22}$, und da die Aminogruppe positivierend wirkt, sind für Karboxylgruppen in Molekülen $NH_2 . C_6H_4 . COOH$ etwas kleinere Konstanten zu erwarten. Die k_a-Werte sind $10^{-4.80}$ bis $10^{-4.98}$, also in der Tat etwa 5 mal kleiner. Andererseits ist die Dissoziationskonstante des Anilins $10^{-9.34}$, und da eine Karboxylgruppe negativierend wirkt, muss die Konstante für die Aminogruppen in Molekülen $NH_2 . C_6H_4 . COOH$ kleiner als $10^{-9.34}$ sein. Tatsächlich sind die k_b-Werte 5 bis 400 mal kleiner.

Nicht nur k_a und k_b, sondern auch K_s und K_B besitzen indessen für diese Ampholyten zufriedenstellende Werte. Wir dürfen daher nicht die Formel $^{+}NH_3 . C_6H_4 . COO^{-}$ ausschliessen. K_s ist für alle drei Aminobenzoesäuren 10 bis 200 mal grösser als für Benzoesäure, was damit in Einklang steht, dass die positiv geladene Aminogruppe die Säurefunktion der Karboxylgruppe verstärkt. Ferner ist K_B für diese

Verbindungen ungefähr doppelt so gross wie für Anilin, was mit der Anschauung übereinstimmt, dass das negativ geladene Radikal $-COO^-$ die basische Funktion der Aminogruppe verstärkt.

Vorstehende Betrachtungen führen somit zu dem Resultat, dass die Aminobenzoesäuren in wässeriger Lösung wahrscheinlich sowohl als $NH_2 . C_6H_4 . COOH$ wie auch als $^+NH_3 . C_6H_4 . COO^-$ in merkbaren Mengen vorhanden sind. Versucht man das Verhältnis der zwei Formen nach Formel (14) zu berechnen, so kommt man zu dem gleichen Resultat. $K_{H_2O} : (K_s . K_B)$ besitzt hier Werte zwischen $^1/_{45}$ und $^1/_{910}$. Setzt man $n = 10$ bis 100, so ergibt sich für x etwa 0·1 bis 0·9. Da n nicht sicher bekannt ist, kann man x nicht genauer berechnen. Sicher ist aber wohl, dass die freien Aminobenzoesäuren in wässeriger Lösung aus Mischungen von

$$NH_2 . C_6H_4 . COOH \quad \text{und} \quad {}^+NH_3 . C_6H_4 . COO^-$$

bestehen, mit wenigstens 10% von der in geringer Menge vorhandenen Form.

Es wäre interessant, durch vergleichende Untersuchungen über das Verhalten der Aminobenzoesäuren und der aliphatischen Aminosäuren gegen Senföle und Aldehyde dieses Resultat zu überprüfen.

In bezug auf die Aminobenzoesäuren möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass man aus (14) Höchstwerte für n gewinnen kann. $x\,(1-x)$ kann nämlich nicht den Betrag $^1/_4$ übertreffen; n muss daher nach (14) kleiner sein als:

$4 \cdot 10^{-2.94} = {}^1/_{294}$ für o-Aminobenzoesäure
$4 \cdot 10^{-1.65} = {}^1/_{11}$ „ m- „
$4 \cdot 10^{-2.82} = {}^1/_{166}$ „ p- „

Der verstärkende Einfluss des Überganges von $-NH_2$ in $-NH_3^+$ auf den Säurecharakter der Karboxylgruppe (bzw. der verstärkende Einfluss der Umwandlung von $-COOH$ in $-COO^-$ auf den Basencharakter der Aminogruppe) vermag also den Wert der Dissoziationskonstante bei der meta-Verbindung höchstens 11 mal, bei der para-Verbindung aber 166 mal und bei der orto-Verbindung 294 mal erhöhen. In den letzten Fällen ist nach den geläufigen Strukturvorstellungen die stärkere Beeinflussung zu erwarten.

Wir gehen nun zur Betrachtung der Benzbetaine

$$^+(CH_3)_3N . C_6H_4 . COO^-$$

über. Tabelle 3 zeigt, dass k_a und k_b für diese Körper allzu klein sind, um die Auffassung zuzulassen, dass sie freie Karboxylgruppen enthalten und quaternäre Ammoniumbasen sind. Dagegen erscheinen

die Werte von K_s ($10^{-1.35}$ bis $10^{-3.43}$) als gut passend zu einer Karbonsäure, die durch eine positiv geladene Ammoniumgruppe verstärkt worden ist; ebenso stimmen die K_B-Werte, die alle grösser als 1 sind, mit dem alkaliähnlichen Charakter von quaternären Ammoniumbasen gut überein. Man wird hierdurch zu der Zwitterionkonstitution

$$^{+}(CH_3)_3N \,.\, C_6H_4 \,.\, COO^{-}$$

geführt. Die andere Konstitutionsmöglichkeit

$$(CH_3)_2N \,.\, C_6H_4 \,.\, COOCH_3$$

ist hier auch aus chemischen Gründen auszuschliessen. Während man also bei den Aminobenzoesäuren gleich gut k_a und k_b oder K_s und K_B anwenden konnte, besitzen für die Benzbetaine nur K_s- und K_B-Werte, die mit der Struktur dieser Körper vereinbar sind.

Für die in der Tabelle 3 zuletzt angeführten Aminobenzolsulfonsäuren eignen sich gleichfalls nur K_s und K_B zur Darstellung der sauren und basischen Funktion. k_b ist zwar noch nicht gemessen; man darf aber annehmen, dass sie kleiner als 10^{-14} ist, und dass folglich $K_s > 1$. Die k_a-Werte sind von der Grössenordnung 10^{-3}, und da Sulfonsäuren durchwegs starke Säuren sind, ist es unwahrscheinlich, dass diese Zahlen die Azidität einer Sulfonsäuregruppe kennzeichnen können. Dagegen kann das aus ihnen berechnete K_B (von der Grössenordnung 10^{-11}) sehr gut die Basizität eines aromatischen Amins charakterisieren. Die Aminosulfonsäuren sind hiernach ausschliesslich in der Zwitterionform $^{+}NH_3 \,.\, C_6H_4 \,.\, SO_3^{-}$ vorhanden.

12. Für alle bisher betrachteten Ampholyte sind K_s und K_B besser oder mindestens ebenso gut wie k_a und k_b mit der Strukturformel in Übereinstimmung. Es gibt aber auch Ampholyte, bei welchen k_a und k_b sich am besten zur Kennzeichnung der sauren und basischen Eigenschaften eignen, z. B. Aminophenole mit aromatisch gebundener Aminogruppe. In diesem Körper sind die sauren und basischen Eigenschaften nur schwach ausgeprägt, mit Dissoziationskonstanten von der Grössenordnung 10^{-10}. Sie werden in undissoziiertem Zustand hauptsächlich als $HO \,.\, R \,.\, NH_2$ existieren und die Azidität der Phenolgruppe wird durch k_a, die Basizität der Aminogruppe durch k_b richtig wiedergegeben.

13. Wir sind nunmehr imstande zu verstehen, was eigentlich K_s und K_B über die sauren und basischen Gruppen eines Ampholyten aussagen. Durch Umformung von (9) und (10) erhält man:

$$K_s = \frac{A^{+-} \,.\, H^{+}}{A^{+}} + \frac{A \,.\, H^{+}}{A^{+}}; \quad K_B = \frac{A^{+-} \,.\, OH^{-}}{A^{-}} + \frac{A \,.\, OH^{-}}{A^{-}}.$$

Man sieht, dass K_s die **Summe einer Dissoziationskonstante** der Säure $^+NH_3 . R . COOH$ **und einer Hydrolysenkonstante** der Salze des Amins $NH_2 . R . COOH$ ist. Analog ist K_B die Summe der Dissoziationskonstante des Amins $NH_2 . R . COO^-$ und der Hydrolysenkonstante der Salze der Säure $^+NH_3 . R . COOH$. Sind hierbei die Dissoziationskonstanten weit grösser als die Hydrolysenkonstanten, so haben wir in K_s eine Dissoziationskonstante der Karboxylgruppe und in K_B eine der Aminogruppe. Das ist bei den aliphatischen Aminosäuren der Fall. Wenn umgekehrt die Hydrolysenkonstanten weit grösser als die Dissoziationskonstanten sind, so können die letzteren in den Summen vernachlässigt werden. In diesem Falle (z. B. bei den Aminophenolen) wird K_s zu einer für die Aminogruppe charakteristischen und K_B zu einer für die Phenolgruppe charakteristischen Hydrolysenkonstante. Bei den aromatischen Aminosäuren sind die Dissoziationskonstanten und die Hydrolysenkonstanten von gleicher Grössenordnung. Hier können wir deshalb die saure Natur der Karboxylgruppe und die basische Natur der Aminogruppe nicht gesondert aus K_s und K_B herauslesen.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich über k_a und k_b anstellen. Hier sind es nur die reziproken Werte, $\frac{1}{k_a}$ und $\frac{1}{k_b}$, die man als Summen von reziproken Dissoziationskonstanten und Hydrolysenkonstanten auffassen muss.

14. Es erhebt sich jetzt die Frage, ob es möglich ist, das Verhältnis $\frac{A^{+-}}{A}$ auch in anderer Weise zu bestimmen und so die gewonnenen Resultate zu überprüfen und zu erweitern. Diese Frage muss bejaht werden, und ich werde hierzu im folgenden einige mögliche Verfahren skizzieren.

Ist bei einem farbigen Ampholyt die Ionisation der basischen oder der sauren Gruppe mit einem Farbenumschlag verbunden, so besteht die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung durch **Farbenmessung**. Wenn z. B. bei einer Aminosäure die Bildung der $^+NH_3$-Gruppe einen Farbenumschlag verursacht, während die Dissoziation der Karboxylgruppe die Farbe nicht ändert, dann werden die zwei Formen des undissoziierten Ampholyten verschiedene Farben besitzen. Die **Zwitterionform** wird mit dem **Kation** $^+NH_3 . R . COOH$ gleichfarbig sein und die **eigentliche Aminosäureform** $NH_2 . R . COOH$ wird dieselbe Farbe wie der **Anion** $NH_2 . R . COO^-$ besitzen. Die Lichtabsorption des **Kations** lässt sich in stark saurer Lösung und

die des *Anions* in stark basischer Lösung messen. Die Lichtabsorption der *undissoziierten Ampholyten* lässt sich aus einer Absorptionsmessung bei einer H^+-Konzentration ermitteln, bei welcher eine grössere Menge des Ampholyten undissoziiert ist. Je mehr die Lichtabsorption des undissoziierten Ampholyten sich derjenigen des Kations nähert, um so mehr ist die Zwitterionform vorherrschend; dagegen überwiegt $NH_2 . R . COOH$, wenn die Absorption sich der des Kations nähert. Es seien E_K, E_A und E_U die Extinktionskoeffizienten des Kations, des Anions und des undissoziierten Ampholyten für eine bestimmte Wellenlänge, dann gilt

$$\frac{A^{+-}}{A^{+-} + A} = \frac{E_U - E_A}{E_K - E_A}.$$

Es soll versucht werden, dieses Verfahren auf *Methylrot* *p*-Dimethylaminoazobenzol-*o*-Karbonsäure, anzuwenden. Voraussichtlich werden hier, wie bei den Aminobenzoesäuren, die beiden Formen in Mengen von derselben Grössenordnung vorhanden sein, was für die Ermittlung ihres Mengenverhältnisses nach dieser Methode erforderlich ist.

15. Eine zweite Möglichkeit für die Bestimmung von $\frac{A^{+-}}{A}$ beruht auf folgender Überlegung. Für die Form $NH_2 . R . COOH$ ist zu erwarten, dass ihre Löslichkeit durch Neutralsalzzusätze nicht stärker beeinflusst wird als Löslichkeiten von Nichtelektrolyten im allgemeinen. Anders aber für die Form $^+NH_2 . R . COOH^-$. Mit Rücksicht auf ihre elektrische Ladungen muss man erwarten, dass *ein Zusatz von Neutralsalz hier die Aktivität verringern und die Löslichkeit vergrössern wird*, ebenso wie dies bei Salzen ohne gemeinschaftliche Ionen immer der Fall ist. Wenn die zwei Ladungen sehr weit voneinander entfernt sind, so dürfte die Vergrösserung der Löslichkeit doppelt so gross sein wie für ein gewöhnliches einwertiges Salz. Je näher die Ladungen aber sitzen, um so kleiner muss der Effekt werden, indem die Ladungen ihre Wirkungen gegenseitig abschwächen.

Vorläufige Löslichkeitsbestimmungen von *Methylorange* in Kaliumchloridlösungen, ausgeführt im hiesigen Laboratorium von Herrn *Max* Möller, haben eine Wirkung ergeben, die etwa $^1/_3$ der bei grosser Entfernung der Ladungen erwarteten ausmacht. Nach diesen Versuchen wird die Löslichkeit von Methylorange in 0·01 norm. Salzsäure durch Kaliumchlorid in folgender Weise erhöht:

Tabelle 4.

Lösungsmittel	Löslichkeit bei 25°	c	k
0·01 norm. HCl	$0·379 . 10^{-4}$ molar	0·01	—
0·01 norm. HCl, 0·05 norm. KCl	$0·408 . 10^{-4}$ „	0·06	0·108
0·01 norm. HCl, 0·5 norm. KCl.	$0·501 . 10^{-4}$ „	0·51	0·105
0·01 norm. HCl, 1·75 norm. KCl	$0·520 . 10^{-4}$ „	1·76	0·068

Die Löslichkeiten wurden kolorimetrisch bestimmt.

In 0·01 norm. HCl ist Methylorange bis auf einige Prozente in der roten Zwitterionform vorhanden. Der Bodenkörper war eine in Nadeln kristallisierende Form des freien, tief rotvioletten Methylorange, in welcher die frisch gefällte Form beim Schütteln mit Wasser von selbst sich umwandelte.

Für den Aktivitätskoeffizienten f eines einwertigen Ions in einer wässerigen Lösung von einwertigen Ionen mit der Normalität c kann man mit Annäherung setzen[1]):

$$-\log f = k\sqrt[3]{c}$$

und findet dann für k (die **Aktivitätskonstante**) Werte in der Nähe von 0·3. Für Methylorange wollen wir setzen:

$$-\log f = 2 \cdot k\sqrt[3]{c}.$$

Wenn s_1 und s_2 die Löslichkeiten bei den Ionennormalitäten c_1 und c_2 und f_1 und f_2 die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten sind, so hat man:

$$\log s_2 - \log s_1 = \log f_1 - \log f_2 = 2k\,(\sqrt[3]{c_2} - \sqrt[3]{c_1})$$

also:

$$k = \frac{\log s_2 - \log s_1}{2(\sqrt[3]{c_2} - \sqrt[3]{c_1})}.$$

In der Tabelle 4 bedeutet c die Ionenkonzentration und k die mittels obenstehender Formel berechnete Aktivitätskonstante. Wenn man den Wert in 1·75 norm. KCl ausschliesst, weil man nicht erwarten kann, dass die Kubikwurzelformel hier auch nur annähernd gilt, so findet man im Mittel $k = 0·107$, also etwas mehr als $^1/_3$ von 0·3, dem Mittelwert für einwertige Ionen.

Das **Zwitterion** eines **Ampholyten** muss auch wie alle Ionen die Aktivität anderer anwesenden Ionen vermindern,

[1]) Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918).

wenn auch weniger stark, weil die Ladungen ihre Wirkungen teilweise gegenseitig aufheben. Um dies zu konstatieren, hat auf meine Veranlassung Herr Carl Faurholt die Löslichkeit von Croceokobaltinitrat $(NO_2)_2Co(NH_3)_4 . NO_3$ in verschiedenen Salzen und in Glycin bei 18° gemessen und dabei gefunden:

in Wasser	0·0118	Mol pro Liter
in 0·1 norm. Natriumchlorat	0·0145[1]	„ „ „
in 0·1 norm. Natriumformiat	0·0142	„ „ „
in 0·1 norm. Glycin . . .	0·0127	„ „ „

Die Löslichkeiten wurden durch Zersetzung des Croceokomplexes mit Natronlauge und Titrierung des abdestillierten Ammoniaks bestimmt. Aus den Messungen geht hervor, dass die Wirkung des Glycins $^9/_{25}$ der Wirkung von gewöhnlichen einwertigen Salzen ausmacht.

Auch für die aktivitätsvermindernde Wirkung finden wir somit bei Glycin etwas über $^1/_3$ des bei grosser Enfernung der Ionenladungen zu erwartenden Effektes.

Mischungen von Aminosäuren sind in Wasser viel leichter löslich als nach den Löslichkeiten der einzelnen Säuren zu erwarten. Die Säuren kristallisieren nicht nur schwieriger, sondern sind wirklich leichter löslich. Diese in Anbetracht der Schwerlöslichkeit der Körper unerwartete Löslichkeitssteigerung kann durch die Zwitterionennatur dieser Körper erklärt werden, nämlich durch anziehende Kräfte zwischen den elektrischen Ladungen.

Es wird interessant sein, bei den verschiedenen Aminobenzoesäuren und Aminobenzolsulfonsäuren die Aktivitätsabnahmen bzw. Löslichkeitszunahmen bei Neutralsalzzusätzen zu bestimmen. Dadurch kann man erstens etwas über die räumlichen Abstände zwischen den orto-, meta- und para-Stellen aussagen. Die schon bekannte Einwirkung der Radikale in *o*-, *m*- und *p*-Stellung aufeinander, z. B. die verstärkende Wirkung einer Nitrogruppe auf den Säurecharakter der Benzoesäure, beruht wohl eher auf der Länge der Atomkette als auf dem räumlichen Abstand. Zweitens wird man durch Vergleich der *o*-(bzw. *m*-, *p*-)Aminobenzoesäure mit *o*-(bzw. *m*-, *p*-)Aminobenzolsulfonsäure die Menge der Zwitterionform in der ersten Säureart berechnen können. Der Neutralsalzeffekt muss nämlich für die Zwitterionformen dieser zwei Säurearten annähernd gleich gross sein, und da die Aminosulfonsäuren ausschliesslich in der Zwitterionform vorhanden sind, können wir aus dem experimentell zugänglichen,

[1] Die Lösung war in bezug auf Croceochlorat übersättigt.

unzweifelhaft kleineren Effekt bei den Aminobenzoesäuren auf die Menge der Form $NH_2 . C_6H_4 . COOH$ in ihren Lösungen schliessen.

16. Es ist wahrscheinlich, dass Ampholyte, die in Lösung überwiegend als Zwitterion vorhanden sind, diese Konstitution auch in festem Zustand besitzen. In ihren Kristallgittern müssen dann die Moleküle durch starke elektrische Kräfte zusammengehalten werden, indem sie etwa nach folgendem Schema gelagert sind:

$$
\begin{array}{lll}
{}^{+}NH_3 . R . COO^{-} & {}^{+}NH_3 . R . COO^{-} & {}^{+}NH_3 . R . COO^{-} \\
{}^{-}OOC . R . NH_3^{+} & {}^{-}OOC . R . NH_3^{+} & {}^{+}OOC . R . CNH_3^{+} \\
{}^{+}NH_3 . R . COO^{-} & {}^{+}NH_3 . R . COO^{-} & {}^{+}NH_3 . R . COO^{-} .
\end{array}
$$

Ausser den gewöhnlichen Kohäsionskräften treten hier starke elektrische Kräfte auf. Wir müssen erwarten, dass solche Körper wenig löslich sind, namentlich in solchen organischen Lösungsmitteln, die nicht durch grosse Dielektrizitätskonstanten die Dissoziation der elektrisch geladenen Moleküle voneinander erleichtern. Die gewöhnlichen Aminosäuren sind in Übereinstimmung hiermit tatsächlich in Äther und Alkohol fast unlöslich und nur in Wasser, das eine grosse Dielektrizitätskonstante besitzt, einigermassen löslich. Auch der verhältnismässig hohe Schmelzpunkt vieler Aminosäuren kann durch die feste Bindung der Moleküle in den Kristallen erklärt werden.

In Meyer und Jacobsons Lehrbuch der organischen Chemie[1]) werden diese physikalischen Eigenschaften für die ringförmige Formel mit fünfwertigem Stickstoff ins Feld geführt.

Eine Kristallstruktur, wie die oben beschriebene, wird wahrscheinlich zur Bildung von elektrisch geladenen Partikeln beim Zerreiben disponieren, indem die Moleküle gelegentlich zerrissen werden, und dadurch Partikel mit überschüssiger positiver bzw. negativer Ladung entstehen. Bei Aminosäuren mit benachbarter positiver und negativer Ladung ist ein solches Zerreissen doch nicht besonders wahrscheinlich. Immerhin ist es bekannt, dass Aminosäuren beim Zerreiben gelegentlich stark elektrisch werden können. Bei Polypeptiden wird ein Zerreissen leichter eintreten können. Bei gewissen Derivaten von Eiweisskörpern ist nun wirklich von N. Troensegaard[2]) die Beobachtung gemacht worden, dass beim Zerreiben der Stoff so stark elektrisch wurde, dass das lose Pulver kaum von Mörser und Pistill zu entfernen war. Vielleicht dürfen wir hierin ein Zeichen für

---

[1]) 2. Ausgabe, I, 2, 734.

[2]) Privatmitteilung.

eine Zwitterionkonstitution erblicken. Bei den gewöhnlichen Ionengittern hat man solche Phänomene nicht zu erwarten, weil eine elektrische Aufladung leicht durch Übergang von Ionen ausgeglichen werden kann und ausserdem die elektrische Leitfähigkeit nicht genügend klein ist.

Viele Aminosäuren sind sublimierbar, also in Dampfform existenzfähig. Nach den Untersuchungen von Willstätter[1]) verflüchtigen sie sich in der Form $NH_2 . R . COOH$. Jedenfalls hat Willstätter gezeigt, dass Betaine beim Erhitzen über ihrem Siedepunkt im Einschlussrohr in Aminoester, z. B. $(CH_3)_2N . CH_2 . COO . CH_3$ übergehen.

Zusammenfassung.

1. Die aliphatischen Aminosäuren sind in undissoziiertem Zustand fast ausschliesslich (zu mehr als 99·5%) als salzartige Zwitterionen $^+NH_3 . R . COO^-$ vorhanden. Sie sind also keine eigentlichen Aminosäuren, sondern Ammoniumsalze. Ein Gehalt an Wasserstoff- oder Hydroxylionen in ihren Lösungen bedeutet nicht, dass sie Säuren oder Basen sind, sondern nur, dass sie als Salze hydrolysiert sind.

Die Konstanten k_a und k_b, mittels welchen man bisher die sauren und basischen Eigenschaften der Aminosäuren gekennzeichnet hat, sind keine Dissoziationskonstanten, sondern Hydrolysenkonstanten. Die wirklichen Dissoziationskonstanten, die die Stärke der innerhalb des Aminosäuremoleküls neutralisierten sauren und basischen Gruppen angeben, sind:

$$K_s = K_{H_2O} : k_b \quad \text{und} \quad K_B = K_{H_2O} : k_a$$

(K_{H_2O} ist die Dissoziationskonstante des Wassers). K_s und K_B haben für die Aminosäuren Werte, die mit ihren Strukturformeln in Übereinstimmung sind. Aus der Natur der sauren und der basischen Gruppe kann man die Werte von K_s und K_B schätzen, indem man in gewohnter Weise den Einfluss der übrigen Substituenten berücksichtigt.

Verschiedene chemische Reaktionen bestätigen, dass diese Körper keine freie Aminogruppe enthalten. Die physikalischen Eigenschaften sind in Einklang mit ihrer salzartigen Natur. Auch in der Beziehung verhalten sie sich salzartig, dass sie die Löslichkeit anderer Salze erhöhen und selbst in Salzlösungen leichter als in Wasser löslich sind.

2. In den aromatischen Aminosäuren sind sowohl Zwitterionen $^+NH_3 . R . COO^-$, wie auch eigentliche Aminosäuremoleküle

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 589 (1902).

$NH_2 . R . COOH$ mit freier Aminogruppe und Karboxylgruppe anwesend (in Mengen zwischen 10 bis 90%).

3. In den aromatischen Aminophenolen ist die Zwitterionform vollständig zurückgedrängt.

4. Aus der Grösse der Dissoziationskonstanten eines Ampholyten ist es möglich, das Mengenverhältnis zwischen dem salzartigen Zwitterion und der eigentlichen Aminosäure zu beurteilen.

5. Es wird theoretisch wahrscheinlich gemacht, dass für einen Ampholyten $K_s . K_B$ nie kleiner als $4 K_{H_2O}$ sein kann ($k_a . k_b$ nie grösser als $1/4 K_{H_2O}$). Daraus folgt, dass der als Kation und Anion vorhandene Teil eines Ampholyten nie mehr als 50% betragen kann.

6. Es wird angedeutet, wie man durch Untersuchung von Farben und von Löslichkeit die gewonnenen Resultate überprüfen kann. Diesbezügliche Vorversuche werden mitgeteilt.

Bücherschau.

Grundriss der physikalischen Chemie für Studierende der Chemie und verwandter Fächer. Von Prof. Dr. Arnold Eucken. 492 Seiten mit 95 Figuren. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1922.

Dieses neue Unterrichtswerk unterscheidet sich von den bereits vorhandenen recht merklich dadurch, dass es einen Versuch darstellt, die physikalische Chemie vom Standpunkt des Physikers aus zu behandeln. In der Vorrede wird denn auch betont, dass es den Studierenden der Chemie zur Einführung in die wichtigsten Betrachtungsweisen und Ergebnisse derjenigen Zweige der heutigen Physik dienen soll, die zur Chemie in naher Beziehung stehen. Dies sind nun freilich — wie der Berichterstatter mehrfach schon vor beträchtlicher Zeit hervorgehoben hat — eigentlich alle Gebiete der Physik mit Ausnahme der naturgemäss von den Stoffeigenschaften absehenden theoretischen Mechanik, und man müsste demnach, wie es auch später sich als notwendig erweisen wird, mit dieser Ausnahme die ganze Physiklehre in einem solchen Werke zur Anwendung bringen. Wenn der Verfasser ferner die Ansicht äussert, dass für ein zwischen Chemie und Physik stehendes Fach prinzipiell kein Raum mehr übrig bleibe, so möchte demgegenüber der Berichterstatter lieber an seinem Standpunkt festhalten, dass Chemie und Physik — im obigen Sinne — immer mehr sich zu Teilgebieten des beide umfassenden Faches der allgemeinen Chemie entwickeln. Für die Praxis des Unterrichtes allerdings ist diese Verschiedenheit der Auffassung belanglos, und wenn der Verfasser durch seine Ansicht bewogen worden ist, dieses Buch zu schreiben, so kann ihr das nur zu Gunsten angerechnet werden. Denn es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass die gegenwärtig im Vordergrund der physikalischen Forschung stehenden Themen von grösster Wichtigkeit für die theoretische Chemie sind und schon viel Aufklärung chemischer Tatsachen gebracht haben; und ebenso darf man behaupten, dass ihre Behandlung noch in keinem Lehrbuch der physikalischen Chemie so ausführlich und konsequent durchgeführt worden ist, wie in dem vorliegenden. Man darf deshalb das Euckensche Werk als ein durchaus zeitgemässes Buch bezeichnen. Freilich ist mit dieser Behandlungsweise eine gewisse Einseitigkeit verbunden, insofern, als diejenigen Abschnitte, in welchen die neuen physikalischen Fortschritte, also wesentlich die Elektronenphysik, noch nicht merklich zur Geltung gekommen sind, ungefähr ebenso entwickelt werden wie in anderen Lehrbüchern, so dass ein merklicher Unterschied in der Behandlung erkennbar wird. Dazu gehören z. B. die Reaktionskinetik, die experimentelle Thermochemie, die Lehren von der elektrolytischen Dissoziation und den verdünnten Lösungen, ferner die Theorien der Zustandsgleichungen und der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physikalischen Eigenschaften. Doch darf man natürlich dies nicht dem Verfasser zur Last legen, sondern dem Stande der Wissenschaft, und wird nur hoffen, dass in späteren Auflagen auch diese Kapitel die Einbeziehung in den von ihm geplanten einheitlichen Rahmen mehr und mehr zulassen werden.

Die Disposition weicht merklich von der üblichen ab. Nach einer sehr geschickt abgefassten mathematischen Einleitung bringt das zweite Kapitel „Physikalische Wärmelehre“ die Thermodynamik und ihre Anwendungen auf Zustandseigenschaften einschliesslich der Phasenlehre sowie die damit zusammenhängenden Entwicklungen der Molekularkinetik; im dritten: „Chemische Wärmelehre (einschliesslich Elektrochemie)“ werden homogene und heterogene Gleichgewichte von umkehrbar veränderlichen Systemen, darunter auch Ionengleichgewichte, ferner die Reaktionsgeschwindigkeit behandelt. Der letzte Teil: „Aufbau der Materie“ enthält die wesentlichen Anwendungen der modernen physikalischen Lehren von den Elektronen und Atomen, die Quantentheorie, Strahlung, Aufbau von Atomen und Molekeln, Kristallgittertheorie und Radioaktivität. Dieser Teil in seiner durchaus selbständigen Darstellungsweise ist wohl der bestgelungene des ganzen Buches und bietet in einer bisher, wenigstens in einem deutschen Werke, wohl noch nicht vorhandenen Weise eine sehr gute und fassliche Einführung in das Verständnis des engen Zusammenhanges der modernen physikalischen Lehren.

Von Einzelheiten ist anzuerkennen, dass einige meist als sekundär behandelte Themen, wie die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck und des Dampfdruckes vom Krümmungsradius, trotz der Kürze klar und sauber dargestellt werden, ferner, dass das Phasengesetz in der einfachen und einleuchtenden Weise begründet wird, die es sofort als rein formales allgemeines Prinzip erscheinen lässt, im Gegensatz zu anderen umständlichen „Ableitungen“, welche erfahrungsgemäss dem Lernenden Schwierigkeiten machen und ihn dazu führen, diese einfache Sache als ein fast mysteriöses Ding mit versteckten Fussangeln anzusehen. Die vielfach weit überschätzte Bedeutung der Regel von Eötvös, die bekanntlich unberechtigter Weise sehr oft als quantitatives Kriterium des Molekularzustandes flüssiger Stoffe benutzt wird, erfährt die ihr zukommende Beschränkung. Anlässlich der im Text ausgesprochenen Zweifel, ob das Versagen dieser Regel stets mit einer Polymerie der Flüssigkeit zusammenhänge, möchte der Berichterstatter nochmals darauf hinweisen, dass die Anomalie im allgemeinen nicht hochgradige Polymerie, sondern ein Gemisch verschiedener Polymeriestufen anzuzeigen scheint, in welchem die Komponenten in ungefähr vergleichbaren Mengen vorhanden und gegenseitiger Umwandlung fähig sind.

An anderen Stellen dürfte in der Bewertung von experimentellen Befunden und theoretischen Ansichten gelegentlich eine andere Auffassung als die des Verf. möglich sein. Das Vorwort hebt hervor, dass eine Auswahl habe getroffen werden müssen, und bittet im Beiseitelassen einzelner Theorien keine grundsätzliche Ablehnung zu erblicken. Mit Rücksicht darauf sei hier von weiteren Ausführungen abgesehen.

Als Ganzes verdient das Euckensche Buch allgemeines Interesse als erster möglichst weitgehender Versuch einer modernen Darstellung der physikalischen Chemie. Ob es sich für den Gebrauch des Studierenden der Chemie als geeignet erweist, kann natürlich nur die Praxis zeigen, man darf es als sehr wahrscheinlich annehmen. *C. D.*

Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine von H. Rosenbusch. Band I, 1. Hälfte: Die petrographisch wichtigen Mineralien, Untersuchungsmethoden. Fünfte Auflage. Lieferung 1, von E. A. Wülfing. Stuttgart 1921.

Das von H. Rosenbusch begründete Hauptwerk mikroskopischer Mineral- und Gesteinsforschung wird hier durch die pietätvolle Hand Wülfings in völliger Neubearbeitung herausgegeben. Auch diese Auflage zeigt das Bestreben, nicht nur ein nach jeder Richtung hin vollständiges und zuverlässiges „Handbuch bei mikroskopischen

Gesteinsstudien" zu sein, sondern auch der naturgemäss vorwiegend beschreibenden „Physiographie" eine möglichst solide Grundlage auf Grund exakt messender Methoden zu liefern. Die ausgeprägte Neigung des Verf. für das Instrumentelle gibt Gewähr für sorgfältige Ausprobierung und Zuverlässigkeit der angegebenen Methoden. In der Anordnung des Stoffes zeigt sich der 18 Jahre zurückliegenden vierten Auflage gegenüber das Bestreben zur Konzentration: manche Abschnitte sind fortgefallen, die eher in ein Lehrbuch der Kristallgeometrie oder der geometrischen Optik passten, während durch Zusammenlegen verwandter Dinge die Gedankengänge straffer durchgeführt werden konnten.

Das Werk, von dem die vorliegende erste Lieferung neben den Präparationsmethoden hauptsächlich die Grundvorstellungen über Kristalloptik umfasst, wird sicherlich auch in der neuen Gestalt seine führende Rolle beibehalten.

O. H. Erdmannsdörffer.

Mineralogische Tabellen von P. Groth und K. Mieleitner. München und Berlin 1921.

Das Buch ist eine Neubearbeitung der bekannten Grothschen „Tabellarischen Übersicht der Mineralien, nach ihren kristallographisch-chemischen Beziehungen geordnet", und in seiner Anordnung im wesentlichen der bewährten Form des älteren Werkes treu geblieben. In der Darstellung der chemischen Zusammensetzung ist in der Regel auf die einfachsten Formeln zurückgegriffen worden, doch werden mehrfach auch Konstitutionsformeln angegeben. Die Stellung der Verf. zur Anwendbarkeit der Wernerschen Koordinationsformeln auf Mineralien ist zurückhaltend: sie werden berücksichtigt, wo sie „mit Wahrscheinlichkeit anwendbar" sind, z. B. bei basischen und überbasischen Salzen und bei Hydraten, während dem Versuch Jakobs an den Silikaten vorläufig eine praktische Bedeutung nicht zuerkannt wird.

Eine Neuerung liegt in den angefügten „Tabellen zum Bestimmen der wichtigsten Mineralien nach äusseren Kennzeichen", deren Wert neben ihrem Hauptzweck auch in der Ergänzung des systematischen Teiles nach der beschreibenden Seite hin liegt.

O. H. Erdmannsdörffer.

Vektoranalysis in ihren Grundzügen und wichtigsten physikalischen Anwendungen von A. Haas. VI + 149 Seiten. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Berlin und Leipzig 1922.

Ausser einer elementaren Darstellung der Vektorrechnung enthält das Buch zahlreiche Anwendungen auf die meisten Hauptgebiete der Physik; es ist fast eine „kleine theoretische Physik in der Rocktasche", in der A. Haas die oft an ihm bewunderte Kunst leicht verständlicher Darstellung glänzend getätigt hat. Der mathematische Apparat ist auf das beschränkt, was für die Anwendungen nötig erschien; es werden nur freie Liniengrössen benutzt, auch die Plangrössen als Linienvektoren behandelt. Das muss der Verf. allerdings mit dem Verzicht auf die vektorielle Darstellung der Maxwellschen Formeln in der Minkowski-Welt erkaufen und sich diese besonders elegante Anwendung der Vektorrechnung entgehen lassen; überhaupt fällt in dem Kapitel über (spezielle) Relativitätstheorie auf, dass von Vektoren kein Gebrauch gemacht, sondern mit Koordinaten gerechnet wird. Die Anforderungen an Vorkenntnisse der Leser sind sehr bescheiden; Grenzübergänge werden durchweg vermieden, auch dort, wo sie der Mathematiker für unerlässlich hält. Man kann erwarten, dass das Buch weite Verbreitung finden wird.

F. L.
